ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

40. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERZIGSTER BAND

Mit 202 Textfiguren

(Abgeschlossen November 1926 — Januar 1927)

MIT REGISTER FÜR BAND 36 BIS 40

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 29. November 1926.

Seite

Frank Matossi, Bemerkungen über die Schwingungsenergie der Molekeln CO und CO_2. (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 1

F. M. Penning, Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 4

W. Grotrian, Bemerkung über das *M*-Dublett des Argons. (Eingegangen am 20. Oktober 1926) 10

Heinrich Kniepkamp, Über die Anwendbarkeit von Entladungsröhren mit Edelgasfüllung als Photometer. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1926) 12

Karl Becker, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Oktober 1926) 37

F. Ehrenhaft und **E. Wasser,** Das mikromagnetische Feld. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1926) 42

E. Schmid, Über die Schubverfestigung von Einkristallen bei plastischer Deformation. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1926) 54

A. Kronenberger und **Peter Pringsheim,** Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei -180^0. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1926) 75

Hugo Stintzing, Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Anordnung von Protonen und Elektronen in den Atomen. II. Mitteilung. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1926) 92

K. Ljalikov und **A. Terenin,** Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsleuchtens. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1926) 107

W. Gordon, Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie. (Eingegangen am 29. September 1926) 117

A. Popoff, Über die Formeln für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Massen, der Energien und der Bewegungsgröße in der Mechanik des Punktes von variabler Masse. (Eingegangen am 30. August 1926) 134

A. Popoff, Ableitung der formellen relativistischen Mechanik ohne Hilfe des Relativitätsprinzips. (Eingegangen am 30. August 1926) 137

A. Popoff, Beweis der Einsteinschen Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten für den Fall, daß die Geschwindigkeiten aufeinander senkrecht sind. (Eingegangen am 30. August 1926) 141

Adolf Hnatek, Die Isophoten auf einer Kugel nach den Beleuchtungsgesetzen von Euler, Lambert und Lommel-Seeliger. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1926) 143

Mieczyslaw Jeżewski, Über elektrische Anisotropie der kristallinischen Flüssigkeiten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1926) 153

Seite

D. Iwanenko und **L. Landau**, Zur Ableitung der Klein-Fockschen Gleichung. (Eingegangen am 8. Oktober 1926) 161

Adolf Smekal, Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung. (Bemerkungen zu der gleichbetitelten Notiz von Z. Klemensiewicz.) (Eingegangen am 15. Oktober 1926) 163

R. Bass, Bemerkung zu einer Veröffentlichung von Herrn Hans Reichenbach. (Eingegangen am 16. Oktober 1926) 165

F. Lütgemeier, Bemerkung zu meiner Arbeit „Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls". (Eingegangen am 19. Oktober 1926) . . 166

Berichtigung 166

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 6. Dezember 1926.

Max Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. (Eingegangen am 16. Oktober 1926) 167

F. London, Winkelvariable und kanonische Transformationen in der Undulationsmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1926) 193

St. v. Bogdandy, **J. Boehm** und **M. Polanyi**, Über eine Methode zur Herstellung „molekularer Gemenge". Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1926) 211

N. v. Raschevsky, Zur Theorie der Schmelzwärmen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1926) 214

Hans Lessheim und **Rudolf Samuel**, Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom. (Eingegangen am 22. September 1926) . . 220

J. Beckenkamp, Der Kristall als homogenes Polyeder und die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Kristalle zu den einzelnen Gruppen der geometrischen Kristallographie. (Eingegangen am 18. Oktober 1926) 237

Ernst Reichenbächer, Die Änderung der Riemannschen Krümmung bei Einführung der elektrischen Potentiale in den Fundamentaltensor. (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 255

V. S. Vrkljan, Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten. (II. Mitteilung.) (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 270

G. I. Pokrowski, Über die Zerstreuung und Polarisation des Lichtes in dispersem Kohlenstoff. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 278

Hermann Walter, Über die Berechnung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren, insbesondere von unendlichen Kreis- und Kugelgittern. II. Mitteilung. (Eingegangen am 21. Oktober 1926) . . 283

G. H. Dieke und **J. J. Hopfield**, Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs und die Analyse seines ultravioletten Bandenspektrums. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1926) 299

E. Wilke und **W. Strathmeyer**, Experimentelle Beiträge zur Theorie der Diffusionsvorgänge. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1926) 309

E. Madelung, Quantentheorie in hydrodynamischer Form. (Eingegangen am 25. Oktober 1926) 322

Seite

K. F. Herzfeld und **A. Hettich**, Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren. Entgegnung auf die Bemerkungen von J. J. P. Valeton zu unserer Arbeit. (Eingegangen am 29. Oktober 1926) 327

G. Joos und **G. F. Hüttig**, Zur Frage der Elektronenaffinität des Wasserstoffs. (Eingegangen am 30. Oktober 1926) 331

Fünftes Heft.

Abgeschlossen am 8. Dezember 1926.

O. Laporte und **A. Sommerfeld**, Versuch einer spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1926) 333

Linus Pauling, Die Abschirmungskonstanten der relativistischen oder magnetischen Röntgenstrahlendubletts. (Eingegangen am 27. Oktober 1926) . . 344

Reinhold Fürth, Über ein Problem der Diffusion im Schwerefelde. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1926) 351

Reinhold Fürth, Anwendung der Fehlerrechnung auf ein Problem unsymmetrischer Verteilung. (Eingegangen am 1. November 1926) 364

G. I. Pokrowski, Über die Lichtzerstreuung in Schwefelsuspensionen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1926) 368

G. Wataghin, Über eine experimentelle Prüfung der ballistischen Hypothese. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1926) 378

E. Fermi, Zur Wellenmechanik des Stoßvorganges. (Eingegangen am 23. Oktober 1926) 399

N. v. Raschevsky, Berichtigung zu der Arbeit: Einige Bemerkungen zur Heisenbergschen Quantenmechanik 402

Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 14. Dezember 1926.

L. S. Ornstein und **H. C. Burger**, Die Einheit vom Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombinationen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 3. November 1926) 403

A. Güntherschulze, Über einen neuen Effekt der anomalen Glimmentladung und seine Beziehung zum Pseudohochvakuum. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1926) 414

M. Berek, Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1926) 420

E. Schmid und **G. Wassermann**, Über die Rekristallisation von Kupferdraht. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1926) . . . 451

Anatol W. Uspensky, Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1926) 456

A. Predwoditelew, Zur Frage der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur. (Eingegangen am 26. Oktober 1926) 474

G. Szivessy, Erwiderung auf die letzte Bemerkung des Herrn W. Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten". (Eingegangen am 10. November 1926) 477

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 20. Dezember 1926.

Seite

R. Glocker, Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen der Röntgenstrahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1926) 479

E. Wigner, Über nicht kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. Erster Teil. (Eingegangen am 12. November 1926) 492

W. Heisenberg, Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. November 1926) 501

S. Kyropoulos, Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bis zu 3000 kg/cm². Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1926) 507

Johannes Picht, Reflexion eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an einem mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Spiegel. (Eingegangen am 2. November 1926) 521

S. Goudsmit und **E. Back,** Die Koppelung der Quantenvektoren bei Neon, Argon und einigen Spektren der Kohlenstoffgruppe. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1926) 530

J. J. Weigle, Über die Gitterenergie und die Ablösearbeit von Elektronen bei Calcium. (Eingegangen am 27. September 1926) 539

A. Güntherschulze, Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. (Zu einer gleichlautenden Bemerkung von R. Seeliger.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1926) 545

B. A. Lomakin, Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. November 1926) . . 548

J. Mattauch, Antwort auf die Bemerkungen Herrn Ehrenhafts zu meiner Arbeit: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen". (Eingegangen am 7. Oktober 1926) 551

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 22. Dezember 1926.

E. Warburg und **W. Rump,** Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille Entladungen in Siemensschen Röhren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. November 1926) 557

G. Wentzel, Zur Theorie des photoelektrischen Effekts. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. November 1926) 574

G. Wentzel, Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung. (Eingegangen am 19. November 1926) . . . 590

B. Trumpy, Über Intensität und Breite von Spektrallinien. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1926) 594

S. Kyropoulos, Darstellung, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des roten, kristallinischen Selens. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1926) 618

L. Landau, Zur Theorie der Spektren der zweiatomigen Moleküle. (Eingegangen am 13. November 1926) 621

F. Zernike, Die natürliche Beobachtungsgrenze der Stromstärke. (Eingegangen am 15. November 1926) 628

Seite

William Zachariasen, Beitrag zur Frage nach dem Ionisationszustand der Atome im Raumgitter des Berylliumoxyds. (Eingegangen am 15. November 1926) 637

V. Thorsen, Über die Seriendarstellung des Wismutspektrums. (Eingegangen am 16. November 1926) 642

M. N. Saha, N. K. Sur und **K. Mazumdar,** Über einen experimentellen Nachweis der thermischen Ionisierung der Elemente. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1926) 648

G. P. Thomson, Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Richard Conrad: Über die Streuungsabsorption von Wasserstoff-Kanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff. (Eingegangen am 21. November 1926) 652

Neuntes Heft.

Abgeschlossen am 2. Januar 1927.

W. Bothe, Die Absorption der Röntgenstrahlen vom klassischen Standpunkt. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1926) 653

P. Jordan, Über quantenmechanische Darstellung von Quantensprüngen. (Eingegangen am 25. November 1926) 661

N. R. Sen, Der Energieinhalt des elektrischen Teilchens nach den Einsteinschen modifizierten Feldgleichungen. (Eingegangen am 28. September 1926) 667

Gottfried Ramsauer, Über zwei Probleme bei der Auslöschung der Jodfluoreszenz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1926) 675

Theodor Baum, Beiträge zur Erklärung der Erscheinungen bei der Kathodenzerstäubung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn und dem Forschungslaboratorium des Carlswerks in Köln-Mülheim. Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1926) 686

V. Bursian, Notiz zu den Grundlagen der Dispersionstheorie von E. Schrödinger. (Eingegangen am 19. November 1926) 708

Th. Dreisch, Die ultrarote Absorption von Farbgläsern und Salzlösungen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1926) 714

Harry Schmidt, Über Systeme linearer Differentialgleichungen mit zyklischer Koeffizienten-Determinante. (Eingegangen am 27. November 1926) . . . 725

Berichtigung 728

Zehntes Heft.

Abgeschlossen am 8. Januar 1927.

J. Koenigsberger, Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten. (Eingegangen am 26. November 1926) 729

F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. I. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1926) 742

D. Coster und **M. J. Druyvesteyn,** Über die Satelliten der Röntgendiagrammlinien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1926) . . . 765

F. Henning, Tensions- und Widerstandsthermometer im Temperaturgebiet des verflüssigten Stickstoffs und Wasserstoffs. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1926) 775

Seite

K. Sinjelnikoff und **Anton Walther**, Über die Natur der dielektrischen Verluste. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1926) . . 786

Tom. Barth, Das Streuvermögen des Natriumfluorids für Röntgenstrahlen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1926) 804

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 18. Januar 1927.

P. Jordan, Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. (Eingegangen am 18. Dezember 1926) 809

K. W. Meissner, Die Serien des Argonspektrums. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1926) 839

A. Güntherschulze, Die Ventilwirkung des Silbers in wässerigen Lösungen von Kaliumsilbercyanid. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1926) 876

E. Wigner, Über nicht kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. II. Teil. (Eingegangen am 26. November 1926) 883

M. S. Vallarta, Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn G. von Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. (Eingegangen am 19. November 1926) 893

Autorenregister 895

Register zu Band 36 bis 40 898

Bemerkungen über die Schwingungsenergie der Molekeln CO und CO_2.

Von **Frank Matossi** in Gießen.

(Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Die Deformierbarkeit α der Molekeln CO und CO_2 wird aus dem elektrischen Moment der Molekeln berechnet. Die Berechnung von α aus den Eigenfrequenzen gelingt nicht, da der gewöhnliche Energieansatz versagt.

Kennt man die Energie einer Molekel, so kann man deren Eigenschwingungen nach bekannten Methoden berechnen. Der gewöhnlich benutzte Energieansatz berücksichtigt die elektrostatische Anziehung der Ladungen, eine Abstoßung proportional $\frac{1}{r^n}$, die quasielastische Energie der von den Ladungen erzeugten Dipole und die Anziehung zwischen Ladung und induziertem Dipol. Das induzierte Dipolmoment ist $p = \alpha \mathfrak{E}$, wo $\mathfrak{E}$ die induzierende Feldstärke und α die Deformierbarkeit des Ions bedeuten.

H. Kornfeld[1]) hat auf diese Weise die Eigenfrequenzen der CO_3-Gruppe in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen können, wenn auch gewisse Schwierigkeiten bleiben[2]).

Ich habe dieselbe Rechnung für CO und CO_2 ausgeführt und gefunden, daß es unmöglich ist, die Gleichungen für die Eigenfrequenzen mit vernünftigen Werten von α und n zu befriedigen. Dasselbe findet F. Hund[3]) für Molekeln mit H-Atomen. Er verläßt den oben beschriebenen Ansatz und berechnet die Energie für Entfernungen in der Nähe der Gleichgewichtslage aus den Daten der Bandentheorie. Dieser Weg ist für uns nicht gangbar, denn die Eigenfrequenz gehört zu diesen Daten; außerdem fehlen die aus der Feinstruktur der Banden zu entnehmenden Größen. Weiter wird das Glied, das die Ionendeformation berücksichtigt, für kleine Abstände abgeändert. Das letztere Verfahren kann ersetzt werden durch Verkleinerung von α; beim Eindringen der Ladung in die Elektronenhülle des Ions nimmt die Deformation ab.

---

[1]) H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

[2]) S. Chapman und A. E. Ludlam, Phil. Mag. **50**, 822, 1925 und P. A. Taylor, ebenda, S. 1158.

[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 1, 1925.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß der zuerst erwähnte Ansatz auch bei den Alkalihalogeniden versagt. Rechnet man mit dem aus der Molekularrefraktion bekannten $\alpha = \frac{3}{4\pi L}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ (L = Loschmidtsche Zahl pro Kubikzentimeter), so erhält man falsche Werte für die Eigenfrequenzen [bei NaCl etwa $19\,\mu$ statt $52\,\mu$][1]). Nimmt man die Eigenfrequenzen als bekannt an, so ergeben sich negative α.

Man kann nun auch α aus dem elektrischen Moment der Molekel berechnen. Hierbei vermeidet man den Einfluß des speziellen Energieansatzes und behält nur die Ungenauigkeit im induzierten Dipolmoment, die sich, wie erwähnt, durch Verkleinerung von α beheben läßt.

Die Rechnung liefert für CO:

Es sei $\overline{p}$ das Gesamtmoment $= 1{,}18 \cdot 10^{-20}$ [H. Weigt[2])], r = Entfernung C—O $= 1{,}13 \cdot 10^{-8}$, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$.

Dann ist

$$\overline{p} = \frac{4+2}{2} e r - \frac{4 e \alpha}{r^2}.$$

Hieraus folgt $\alpha = 1{,}10 \cdot 10^{-24}$, dagegen aus der Molekularrefraktion: $\alpha = 1{,}73 \cdot 10^{-24}$.

Die Molekulardimensionen sind den Messungen von Cl. Schaefer und B. Philipps[3]) entnommen. Die Molekularrefraktion ist für die D-Linie berechnet.

Für CO_2 erhalten wir folgendes:

Es sei

r = Entfernung C—O $= 0{,}985 \cdot 10^{-8}$,
h = Höhe des CO_2-Dreiecks $= 1{,}86 \cdot 10^{-9}$,
γ = Winkel an der Spitze $= 158^0\,14'$,
$\overline{p}$ = Gesamtmoment $= 1{,}42 \cdot 10^{-19}$ [H. Weigt[2]), W. Kliefoth[4])],
p_h = Komponente des induzierten Dipolmoments der O-Atome in Richtung der Höhe.

Dann ist

$$\overline{p} = 4 e h - 2 p_h = 4 e h - 2 \frac{4 e \alpha}{r^2} \cos \frac{\gamma}{2}.$$

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
[2]) H. Weigt, Phys. ZS. **22**, 643, 1921.
[3]) Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 399 (CO) und **36**, 641 (CO_2), 1926.
[4]) W. Kliefoth, ZS. f. Phys. **39**, 402, 1926.

Es folgt

$$\alpha = 4{,}58 \cdot 10^{-25},$$

aus der Molekularrefraktion:

$$\alpha = 1{,}43 \cdot 10^{-24}.$$

Bei beiden Molekeln ist also das aus dem Moment errechnete α kleiner als das optisch berechnete. Das letztere ergibt ein negatives elektrisches Moment.

Berechnet man für CO_2 $\overline{p}$ ohne Rücksicht auf die Ionendeformation, so bekommt man einen zehnmal zu großen Wert. Man erhält das richtige $\overline{p}$, wenn man mit einer „effektiven Ladung" $\varepsilon \simeq \frac{e}{10}$ rechnet, deren Wert sich nach Dennison[1]) aus den Intensitäten der Eigenschwingungen berechnen läßt. Im obigen kann man eine anschauliche Deutung der effektiven Ladung erblicken.

---

[1]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.

Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde [1]).

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Die Berechnungen von Hertz über Elektronendiffusion und die Messungen von Compton und van Voorhis über die Ionisierungswahrscheinlichkeit werden angewandt auf die Bewegung von Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde. Es wird die Anzahl der Stöße, der Energieverlust durch elastische Stöße und die Anzahl der Ionisierungen pro Längeneinheit berechnet. Die Resultate werden angewandt auf eine Entladung in Neon.

§ 1. Für Berechnungen im Zusammenhang mit der Zündspannung der Edelgase ist die folgende Frage wichtig. Wenn eine Anzahl von Elektronen N_0 ohne Anfangsgeschwindigkeit von einer unendlich großen ebenen Platte in einem gaserfüllten Raume ausgeht, in welchem ein homogenes elektrisches Feld herrscht — wo werden dann diese N_0 Elektronen ionisieren und wieviel Stöße haben sie zuvor ausgeführt? Man kann diese Frage beantworten, wenn man alle Energieverluste vor der Ionisation vernachlässigt und voraussetzt, daß Elektronen und Atome sich bei den Stößen verhalten wie vollkommen elastische Kugeln konstanten Durchmessers [2]).

Für diesen Fall hat Hertz [3]) eine Formel abgeleitet, welche die Zahl der Zusammenstöße angibt, während die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung durch einen Elektronenstoß von bestimmter Geschwindigkeit aus den Messungen von Compton und van Voorhis abgeleitet werden kann [4]).

§ 2. Als Einheit der Länge wählen wir den Abstand, in welchem man senkrecht zur Kathodenoberfläche fortschreiten muß, damit die

---

[1]) Diese Arbeit wurde ausgeführt auf Vorschlag von Dr. G. Holst, in Zusammenhang mit der Theorie von Holst und Oosterhuis über den Zündvorgang (Physica **1**, 78, 1921; C. R. **175**, 577, 1922; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923).

[2]) Der Wirkungsquerschnitt des Atoms für Elektronen wird also von der Elektronengeschwindigkeit unabhängig angesetzt. Für die meisten Edelgase ist das nicht erlaubt, wir wollen diese Berechnungen aber anwenden auf Neon; für dieses Gas ist die Änderung des Wirkungsquerschnitts mit der Geschwindigkeit nur gering (C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. **19**, 345, 1922).

[3]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925. Vgl. A. D. Fokker, Physica **5**, 334, 1925.

[4]) K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925 und **27**, 724, 1926.

Spannung um einen Betrag gleich der Ionisierungsspannung V_i des Gases zunimmt. Wenn wir alle Energieverluste vernachlässigen, so ist nach Hertz, für den Fall, daß die Anode sich in einem Abstand a von der Kathode befindet, die mittlere Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons zwischen x und $x + dx$

$$\frac{3x}{\lambda^2} \log \frac{a}{x} dx \tag{1}$$

(x = Entfernung von der Kathode, λ = freie Weglänge der Elektronen, beide in der oben angegebenen Einheit). In dem oben formulierten Problem soll man sich jedoch die Anode in unendlich großer Entfernung von der Kathode denken. Den Ausdruck (1) können wir aber dabei benutzen, wenn wir darunter verstehen: die Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron im Mittel ausübt bis zu dem Moment, in welchem es zum erstenmal in die Entfernung a von der Kathode kommt. Für eine Anzahl N von der Kathode ausgehender Elektronen wird also für diesen Fall die Gesamtzahl der Zusammenstöße betragen:

$$\frac{3Nx}{\lambda^2} \log \frac{a}{x} dx. \tag{2}$$

Weiter können wir für jedes dieser Elektronen die Stoßzahl im genannten Raumelement berechnen zwischen dem Moment, in welchem seine Entfernung von der Kathode zum erstenmal a, und dem, in welchem sie zum erstenmal $a + da$ ist. Wir bekommen die Summe dieser Zahlen durch Differenzierung von (2), sie ist also:

$$\frac{3Nx}{\lambda^2 a} dx\, da. \tag{3}$$

Diesen Ausdruck wenden wir nun auf das genannte Problem an. Von den N_0 Elektronen, welche die Kathode verlassen, wird nur eine gewisse Anzahl N eine Entfernung $\geqq a$ erreichen können, weil die anderen $(N_0 - N)$ schon auf geringerer Entfernung ionisiert haben und wir jedes Elektron, das ionisiert, von diesem Moment ab außer Betracht lassen. Die Zahl der Zusammenstöße, welche jedes dieser N Elektronen in der Zeit erfährt, in welcher seine Entfernung von der Kathode von a bis $a + da$ zunimmt, ist unabhängig von dem Wege, welchen es zuvor zurückgelegt hat; für alle N Elektronen zusammen wird diese Zahl also auch jetzt noch durch (3) gegeben. Um die Zahl der Ionisationen, die bei diesen Zusammenstößen stattfinden, zu berechnen, führen wir die Wahrscheinlichkeit ein, daß beim Zusammenstoß Ionisierung auftritt. Diese Wahrscheinlichkeit ist eine Funktion der Elektronengeschwindig-

keit, also in diesem Falle von x. Setzen wir sie gleich $k(x)$, so wird bei der durch (3) gegebenen Zahl der Zusammenstöße die Zahl der Ionisationen und ebenfalls die Verringerung der betrachteten Elektronenzahl sein:

$$-dN = \frac{3Nx}{\lambda^2 a} k(x)\, dx\, da. \tag{4}$$

Die Gesamtzahl der Ionisationen für alle N Elektronen in der Zeit zwischen den maximalen Entfernungen a und $a + da$ wird:

$$-dN = \frac{3Nda}{\lambda^2 a} \int_0^a x\, k(x)\, dx,$$

und das gibt für N:

$$\log \frac{N}{N_0} = \frac{3}{\lambda^2} \int_0^a \frac{da}{a} \int_0^a x\, k(x)\, dx. \tag{5}$$

Was die Funktion $k(x)$ angeht, so ist aus den Messungen über die Ionisierungsspannungen bekannt, daß diese gleich 0 ist für $0 < x < 1$; weiter folgt aus den oben zitierten Messungen von Compton und van Voorhis, daß $k(x)$ von $x = 1$ ab zuerst nahezu linear zunimmt. Wir führen darum für nicht zu große Feldstärken als genügende Annäherung ein:

$$\left.\begin{aligned} k(x) &= 0 \quad \text{für} \quad x < 1, \\ k(x) &= q(x-1) \quad \text{für} \quad x > 1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wir bekommen dann für $a < 1$: $N = N_0$ und für $a > 1$ nach (5)

$$\log \frac{N}{N_0} = \frac{3}{\lambda^2} \int_1^a \frac{da}{a} \int_1^a x\, q(x-1)\, dx,$$

also:

$$\left.\begin{aligned} N &= N_0 \quad \text{für} \quad a < 1, \\ N &= N_0\, a^{-\frac{q}{2\lambda^2}} e^{-\frac{q}{12\lambda^2}(4a^3 - 9a^2 + 5)} \quad \text{für} \quad a > 1. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Diese Ausdrücke gestatten es, für die betrachteten N_0 von der Kathode ausgehenden Elektronen verschiedene Größen zu berechnen, z. B.:

1. die Zahl der Zusammenstöße pro Längeneinheit (B), durch (3) bei konstant gehaltenem x, nach a zu integrieren von $a = x$ bis $a = \infty$;

2. die Zahl der Ionisationen pro Längeneinheit (J), durch (4) bei konstant gehaltenem x, nach a zu integrieren von $a = x$ bis $a = \infty$;

3. den Energieverlust durch elastische Zusammenstöße pro Längeneinheit (E), unter der Voraussetzung, daß ein Elektron im Mittel beim Zusammenstoß mit einem Atom einen Energiebetrag

$$\frac{2m}{M} e V = \frac{2m}{M} \frac{V}{V_i} e V_i$$

verliert (m, e, V bzw. Masse, Ladung und Geschwindigkeit des Elektrons, M = Masse des Atoms). Setzen wir die Energie $e V_i = 1$, so wird der Energieverlust an der Stelle x: $\frac{2m}{M} x$, und die gesuchte Größe E wird gefunden durch (3), multipliziert mit $\frac{2m}{M} x$, bei konstant gehaltenem x von $a = x$ bis $a = \infty$ nach a zu integrieren.

Auf diese Weise wird für die gesuchten Größen gefunden:

$$\text{für } x < 1 \begin{cases} B = x\,Q(1) - \dfrac{3 N_0 x \log x}{\lambda^2}, \\ E = \dfrac{2 m x^2}{M} Q(1) - \dfrac{6 N_0 m x^2 \log x}{\lambda^2 M}, \\ J = 0; \end{cases}$$

$$\text{für } x > 1 \begin{cases} B = x\,Q(x), \\ E = \dfrac{2 m x^2}{M} Q(x), \\ J = q\,x(x-1)\,Q(x); \end{cases}$$

worin

$$Q(x) = \frac{3 N_0}{\lambda^2} \int_x^\infty a^{-\frac{q}{2\lambda^2} - 1} e^{-\frac{q}{12\lambda^2}(4a^3 - 9a^2 + 5)} da.$$

§ 3. Diese Resultate wurden auf Neon angewandt. Bei einer selbständigen Entladung in Neon mit geringen Stromstärken (einige μA) beobachtet man die negativen Schichten, welche von Holst und Oosterhuis[1]) als Ausgangspunkt für eine Theorie über den Zündvorgang bei Edelgasen herangezogen wurden. Der Zündvorgang selber entwickelt sich allmählich aus einem sehr geringen Strom[2]), wobei das Feld zwischen genügend großen ebenen Platten noch als homogen angesehen werden darf; auf diesen Fall sind also die oben angestellten Betrachtungen anwendbar. In dem Gebiet, in dem die Schichten deutlich beobachtbar sind, ist das Feld schon durch den Einfluß der Raumladungen verzerrt;

[1]) l. c.
[2]) Vgl. F. M. Penning, Phys. ZS. 27, 187, 1926.

diese sind aber noch nicht groß genug, um das Feld in den normalen Kathodenfall zu konzentrieren, und mit gewisser Annäherung wird man die oben erwähnten Resultate auch hier anwenden dürfen.

Eine Entladung mit negativen Schichten in Neon, welche ausführlich untersucht wurde, fand unter den folgenden Umständen statt: Die Elektroden waren ebene parallele Kupferplatten von etwa 2,5 cm Durchmesser, der Abstand war 0,85 cm, der Gasdruck 7 mm, die Stromstärke 4,7 μA, die Röhrenspannung 162 Volt. Als Elektronenweglänge wurde für diesen Fall angenommen 0,0116 cm[1]). In der oben festgestellten Längeneinheit wird nun

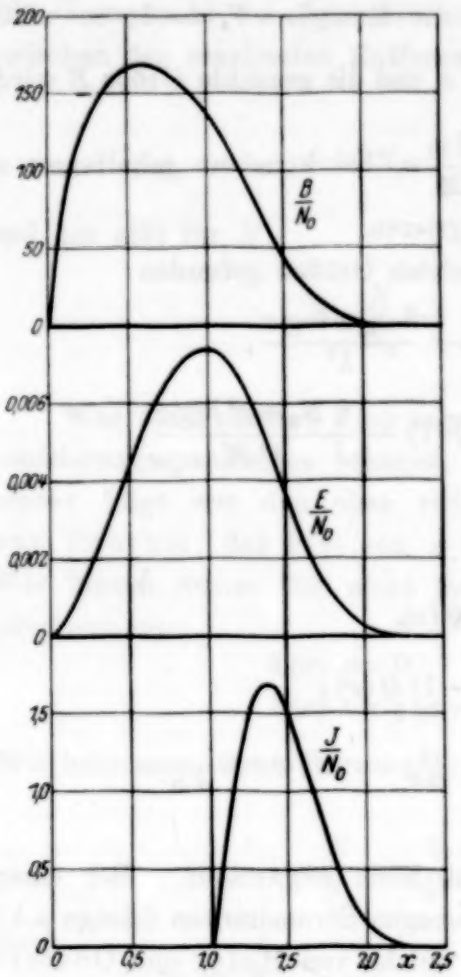


Fig. 1.

$$\lambda = \frac{162 \,.\, 0{,}0116}{21{,}5 \,.\, 0{,}85} = 0{,}103.$$

Weiter entnehmen wir aus der Kurve, welche Compton und van Voorhis[2]) für die Zahl der Ionisationen pro Zentimeter bei Neon geben, daß für eine Geschwindigkeit von etwa 30 Volt gilt:

$$k(x) = 0{,}065\,(x - 1).$$

Werden diese Werte in die Formel des vorhergehenden Paragraphen eingeführt, so bekommt man auf graphischem Wege für:

$$\frac{B}{N_0}, \quad \frac{E}{N_0} \quad \text{und} \quad \frac{J}{N_0}$$

die in der Fig. 1 gegebenen Kurven.

Bei der Berechnung der Elektronenbewegung sind die Geschwindigkeitsverluste durch Zusammenstöße ganz vernachlässigt. Nun werden aber nicht alle Elektronen ionisieren, einige werden auch die Atome an-

[1]) Das ist der Wert, welchen Ramsauer (l. c.) für eine Geschwindigkeit von 30 Volt angibt; nachträglich zeigte sich nämlich, daß die Elektronen in diesem Falle im Mittel bei einer Geschwindigkeit von 30 Volt ionisieren.

[2]) Gebraucht wurde die korrigierte Kurve von Compton und van Voorhis (Phys. Rev. **27**, 724, 1926), welche gut übereinstimmt mit den von Compton und van Voorhis korrigierten Werten von Hughes und Klein (ebenda **23**, 450, 1924).

regen, wie aus dem Auftreten der leuchtenden Schichten zu sehen ist. Es gehen also mehr Elektronen verloren als angenommen wurde; alle Ordinaten der Figur werden verkleinert werden müssen. Der gesamte mittlere Energieverlust durch elastische Zusammenstöße wird also pro Elektron kleiner sein, als durch die Oberfläche der Kurve für E/N_0 angegeben wird. Diese Oberfläche ist 0,008; durch alle elastischen Zusammenstöße geht mithin im Mittel weniger als 1 Proz. der Ionisierungsenergie verloren. Man darf also die elastischen Zusammenstöße in erster Annäherung bei dieser Rechnung vernachlässigen.

Weiter folgt aus der Kurve für J/N_0 daß die Elektronen im Mittel mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 Volt ionisieren.

Bei der genannten Theorie von Holst und Oosterhuis wurde, anschließend an eine früher von Hertz gegebene Formel, angenommen, daß bei Neon in der Nähe der Minimumzündspannung die Energieverluste durch elastische Zusammenstöße nicht, die durch Anregung dagegen wohl vernachlässigt werden dürften. Nach der neuen Formel von Hertz ist die Anzahl elastischer Stöße aber viel geringer, und nun stellt sich gerade das Umgekehrte heraus. Von der beschriebenen Entladung wurde nämlich eine photographische Aufnahme gemacht und das Intensitätsverhältnis der aufeinanderfolgenden Schichten durch Photometrierung der Schwärzungen bestimmt, welche sie auf der photographischen Platte verursacht hatten. Nennt man die Intensitäten (von der Kathode her gerechnet) i_1, i_2 usw., so wurde gefunden: $\frac{i_2}{i_1} = 1{,}9$, $\frac{i_3}{i_2} = 1{,}9$, $\frac{i_4}{i_3} = 1{,}8$.

In dem Idealfall, daß alle Elektronen ionisieren, würde man 2,0 erwarten; man ist also geneigt, aus diesen Resultaten zu folgern, daß 90 Proz. von den aus der Kathode heraustretenden Elektronen ionisieren und 10 Proz. anregen. Das ist aber nur eine untere Grenze für die Anzahl der Anregungen; durch den Einfluß der positiven Ionen ist nämlich die Feldstärke an der Kathode größer als an der Anode. Da nun das Verhältnis der Anregungen zu den Ionisierungen mit abnehmender Feldstärke zunimmt, so wird das Verhältnis i_2/i_1 dem Verhältnis der Elektronenzahlen in der zweiten und der ersten Schicht nicht gleich, sondern größer sein; die Prozentzahl, welche anregt, ist also größer als 10 Proz.

Es ist die Absicht, diese geschichtete Entladungsform unter vereinfachten Umständen näher zu studieren, woraus dann vielleicht quantitativ das Verhältnis der Zahlen der Ionisierungen und der Anregungen abgeleitet werden kann.

Eindhoven (Holland), Phys. Lab. d. Philips' Glühlampenfabriken A.-G.

Bemerkung über das *M*-Dublett des Argons.

Von **W. Grotrian** in Potsdam.

(Eingegangen am 20. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, daß die von Meissner im Bogenspektrum des Argons gefundene Differenz der Seriengrenzen $\Delta\nu = 1423{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ in ihrer Deutung als *M*-Dublett auf eine Abschirmungskonstante $s = 7{,}3$ führt, die in Übereinstimmung ist mit dem Wert $s = 7{,}5$, der sich aus der von Turner beobachteten Aufspaltung $\Delta\nu = 881\,\mathrm{cm}^{-1}$ der beiden tiefsten Dubletterme des Chloratoms berechnet.

Die Analyse des Argon-Bogenspektrums, die K. W. Meissner[1]) kürzlich sehr weitgehend gelungen ist, hat ergeben, daß dies Spektrum in seiner Struktur dem Neon-Bogenspektrum vollkommen analog gebaut ist. Für die vorliegende Notiz ist von Wichtigkeit, daß Meissner auch beim Argon zwei Seriengrenzen mit der Differenz $\Delta\nu = 1423{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ findet und diese in Analogie zum Neon[2]) deutet als die Differenz der beiden Röntgenniveaus M_{21} und M_{22} (M_4 und M_3 in der Bezeichnung von Sommerfeld[3]) und Siegbahn[4]), M_{II} und M_{III} in der Bezeichnung von Bohr und Coster[5]). Meissner weist in einer Fußnote[6]) darauf hin, daß die Extrapolation der Dublettgröße aus Röntgendaten auf einen bedeutend kleineren Wert führt, als beobachtet ist. In der Tat, berechnet man die Dublettaufspaltung nach der von Sommerfeld gegebenen relativistischen Formel unter Zugrundelegung einer Abschirmungskonstante $s = 8{,}5$, dem Mittelwert aus den Beobachtungen im Röntgengebiet, so erhält man $\Delta\nu = 860\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Diskrepanz erscheint nun aber durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß der Wert der Abschirmungskonstante $s = 8{,}5$ ermittelt ist aus Beobachtungen bei Elementen mit $Z = 37$ bis 92, also bei Elementen, bei denen die *M*-Schale der dreiquantigen Elektronen schon voll besetzt ist, während bei Argon erst 8 von den 18 Elektronen der *M*-Schale vorhanden sind. Dementsprechend sollte man erwarten, daß auch die Abschirmungskonstante s für Argon anders und zwar kleiner ist als 8,5. Berechnet man umgekehrt aus der von Meissner beobachteten Dublettdifferenz $\Delta\nu = 1423{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ nach der Sommerfeldschen

---

[1]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926 und **39**, 172, 1926.

[2]) W. Grotrian, ebenda **8**, 116, 1921.

[3]) A. Sommerfeld und G. Wentzel, ebenda **7**, 86, 1921 und G. Wentzel, ebenda **16**, 46, 1923.

[4]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, Springer, 1924.

[5]) N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

[6]) K. W. Meissner, l. c. S. 176.

Formel die Abschirmungskonstante, so erhält man $s = 7{,}3$. Daß dies tatsächlich für die mit 7 bzw. 8 Elektronen besetzte *M*-Schale der richtige Wert der Abschirmungskonstante ist, erfährt seine Bestätigung aus den spektroskopischen Beobachtungen bei Chlor. Turner[1]) hat die Aufspaltung der beiden tiefsten Dubletterme $^2P_2$ und $^2P_1$ der Halogenatome Cl, Br und J aus dem Auftreten konstanter Schwingungsdifferenzen extrem ultravioletter Spektrallinien ermittelt und findet für Cl $\Delta\nu = 881\,\mathrm{cm}^{-1}$. Berechnet man daraus nach der Sommerfeldschen Formel die Abschirmungskonstante, so erhält man $s = 7{,}5$. Aus dieser Übereinstimmung mit $s = 7{,}3$ für Argon geht hervor, daß die Abschirmungskonstante tatsächlich etwa um eine Einheit kleiner ist, als bei den Elementen mit höherer Atomnummer, und daß an der Richtigkeit der Deutung der Differenz der Seriengrenzen in Argon als *M*-Dublett nicht zu zweifeln ist. Die Abweichung zwischen $s = 7{,}5$ für Cl und $s = 7{,}3$ für A bleibt immerhin bemerkenswert, ist aber nicht größer als die Abweichungen zwischen den Abschirmungskonstanten benachbarter Elemente höherer Atomnummer, wie sie sich aus den Beobachtungen im Röntgenspektrum ergeben.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium.

---

[1]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

Über die Anwendbarkeit von Entladungsröhren mit Edelgasfüllung als Photometer[1]).

Von **Heinrich Kniepkamp** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

In Glimmentladungsröhren treten unter besonderen Umständen bei Bestrahlung der Kathode mit ionisierender Strahlung einzelne Zündungen in unregelmäßigen Zeitabständen auf. Die mittlere Zahl dieser Zündungen in der Zeiteinheit ist der Stärke der einfallenden Strahlung proportional, wenn der Entladungsvorgang störungsfrei verlaufen kann. In diesem Falle besitzt die zeitliche Verteilung der Zündungen reinen Zufallscharakter. Die Verwendung dieser Entladungsart ermöglicht die Photometrie außerordentlich geringer ultravioletter Lichtstärken.

Einleitung.

Die Möglichkeit, eine gewöhnliche Glimmlampe zum Nachweis ionisierender Strahlung (β_1-γ_1-Röntgenstrahlung, kurzwelliges Licht) zu verwenden, ist schon seit längerer Zeit[2]) bekannt. Sie beruht darauf, daß nach Anlegung einer etwas niedrigeren Spannung als die Zündspannung an die Elektroden durch Bestrahlung der Kathode mit einer dieser Strahlungsarten die Glimmentladung hervorgerufen wird. Versuche von v. Baeyer und Kutzner[3]) deuteten nun auch auf die Möglichkeit hin, quantitative Messungen ionisierender Strahlung mit der Glimmlampe zu unternehmen, insbesondere die Glimmlampe als Photometer zu benutzen. In einem Entladungskreise, bestehend aus Spannungsquelle, Glimmlampe, Vorschaltwiderstand (Größenordnung 10^6 Ohm) und Parallelkapazität von mehreren hundert Zentimetern, treten bei Spannungen, die etwas unterhalb der Zündspannung der Lampe liegen, disruptive, zeitlich unregelmäßige Zündungen auf, sobald die Kathode mit ionisierender Strahlung bestrahlt wird. Die mittlere Anzahl pro Zeiteinheit dieser Zündungen ist ein Maß für die Intensität der betreffenden Strahlung. Bei den erwähnten Versuchen wurde die Proportionalität zwischen mittlerer Zündungszahl und Bestrahlungsstärke gestört durch verschiedene Einflüsse, denen der Zündungsvorgang unterlag und von denen zwei besonders hervortraten. Der eine wurde ausgeübt von der Trägheit der Registrierapparatur und des Entladungskreises, die es verhindert, daß zwei Zündungen in beliebig kurzen Zeitabständen aufeinander folgen können.

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.

[2]) L. Bergmann, ZS. f. Unterr. **35**, 165, 1922; A. Lambertz, Phys. ZS. **26**, 254, 1925; H. Greinacher, ebenda **26**, 376, 1925.

[3]) O. v. Baeyer und W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 46, 1924.

Die andere Störung beruhte auf dem Auftreten des sogenannten „Dunkeleffektes", d. h. Zündungen, die auch nach Entfernung der Strahlungsquelle auftreten. Die Ursache dieses Dunkeleffektes, der auch beim Arbeiten mit der Geigerschen Kammer eine bekannte Erscheinung ist, ist noch ungeklärt.

Der gleiche Entladungsvorgang ist auch von Elster und Geitel[1]) in gasgefüllten Photozellen mit Alkalielektroden beobachtet worden. Sie fanden ebenfalls angenähert Proportionalität zwischen mittlerer Zündungszahl und Lichtintensität. Die Lichtempfindlichkeit der Photozelle übertraf bei Verwendung dieser Entladungsart ganz bedeutend diejenige der in der üblichen Weise benutzten Zelle. Jedoch störte der Dunkeleffekt die Messungen derartig, daß eine praktische Auswertung der Erscheinung für eine Verbesserung der photometrischen Meßmethoden nicht in Frage kam.

In der hier mitgeteilten Arbeit sollte versucht werden, eine Klärung der Frage herbeizuführen, ob sich durch Variation und besonders günstige Wahl der Versuchsbedingungen bei der Glimmlampe eine Reduzierung der störenden Einflüsse in so weitgehendem Maße erzielen läßt, daß die Anwendbarkeit der Glimmlampe als praktisch brauchbares Photometer ermöglicht wird.

Ein Urteil darüber, ob der Zündungsvorgang systematischen Einwirkungen unterworfen ist, läßt sich gewinnen durch die Untersuchung der zeitlichen Verteilung der Zündungen. Denn das Zustandekommen einer Zündung ist abhängig von dem Zusammenwirken verschiedener Vorprozesse in der Entladungsstrecke, die Zufallscharakter besitzen:

a) Auslösung eines oder mehrerer primärer Elektronen in der Entladungsstrecke mit solchen Anfangsgeschwindigkeiten, daß sie nach Durchlaufen eines Teiles der Entladungsstrecke die zur Stoßionisation nötige Energie erlangen können.

b) Schaffung günstiger Stoßbedingungen für diese Elektronen und für die von ihnen erzeugten Ionen, damit ein Anwachsen der Ionisation ermöglicht ist, was schließlich zur Zündung führen kann.

Es ist daher anzunehmen, daß aus der Menge der durch die äußere Ionisationswirkung pro Zeiteinheit an der Kathode ausgelösten primären Elektronen nur wenige, nach Zufallsgesetzen ausgewählte für die Herbeiführung von Zündungen in Frage kommen. Wenn nun dafür gesorgt ist, daß die Entladung sofort nach der Zündung wieder verlischt und der

[1]) J. Elster und H. Geitel, Phys. ZS. 17, 268, 1916.

Gasraum wieder in den anfänglichen Zustand versetzt wird, muß sich also eine zeitliche Verteilung der Zündungen erwarten lassen, die nach Zufallsgesetzen geregelt ist. Eine solche Verteilung läßt sich auf Grund der Wahrscheinlichkeitstheorie vorher angeben. Unterliegt aber der Entladungsvorgang systematischen Störungen, so wird die Zündungsverteilung die Wahrscheinlichkeitsgesetze nicht mehr erfüllen, sondern es müssen sich zwischen theoretischer und experimenteller Verteilung typische Abweichungen einstellen, aus denen umgekehrt auf den Sinn und die Stärke der Störungseinflüsse geschlossen werden kann.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine Übereinstimmung der Zündungsverteilung mit der theoretisch auf Grund der Wahrscheinlichkeitsgesetze geforderten Verteilung eine Vorbedingung dafür ist, daß Proportionalität zwischen mittlerer Zündungszahl und Lichtintensität besteht.

Apparate und Versuchsanordnung.

Die bei den Messungen benutzte Versuchsanordnung bestand in der Hauptsache aus zwei Teilen, nämlich dem Entladungskreise und der

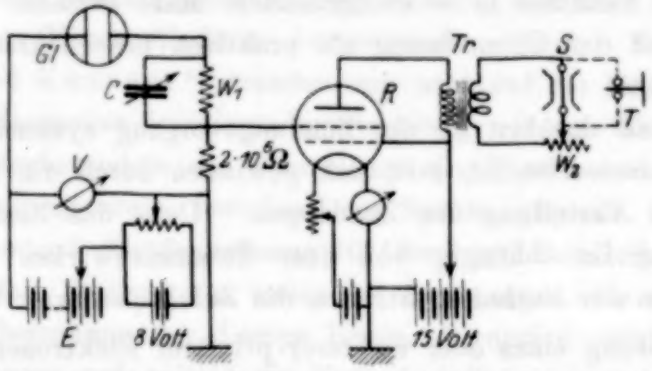


Fig. 1. *Gl* Entladungsröhre, W_1 stufenweise veränderlicher Widerstand, W_2 Schutzwiderstand des Saitengalvanometers, *C* Drehkondensator, *E* Hochspannungsbatterie, *V* Voltmeter, *Tr* Transformator, *S* Saitengalvanometer, *T* Telephon.

Registrierapparatur. Die Schaltung ist im einzelnen aus der Fig. 1 zu ersehen. Im linken Teile der Figur ist der Entladungskreis in der Schaltung dargestellt, die von v. Baeyer und Kutzner[1]) zu ihren Untersuchungen benutzt wurde. Sie wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet, jedoch nur als Basis für die Entwicklung einer endgültigen Anordnung. Hierauf wird im Verlauf der späteren Darstellung näher eingegangen werden.

Die Registrierung der Zündungen erfolgte photographisch mittels eines Saitengalvanometers. Als Saite wurde ein etwa 1 bis 2 μ starkes,

[1]) l. c.

0,5 mm breites Al-Bändchen benutzt. Die Bewegung der Saite war so aperiodisch, daß nach jedem Ausschlag nur ein einmaliges, unwesentliches Überschreiten der Ruhelage stattfand. Eine zweite Saite diente dazu, um auf demselben Registrierstreifen auch eine Zeitmarke aufzunehmen. Als Zeitmarkengeber bewährte sich ein Chronograph, der Zeitmarken von $^1/_5$ Sek. lieferte. Die Konstanz der Zeitmarkenausschläge wurde mit einer elektromagnetischen Stimmgabel mit 50 Schwingungen pro Sekunde geprüft. Diese betrieb eine kleine Heliumröhre, welche in den Strahlengang der Beleuchtung passend eingebaut war, und deren periodische Helligkeitsschwankungen sich als feine dunkle Striche auf dem Streifen zeigten. Es ergab sich, daß die Zeitmarke bis auf Schwankungen von ungefähr $^1/_{100}$ Sek. konstant war.

Zur Verstärkung der sehr schwachen Entladungsströme (Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-8} Amp.) zum Zwecke der Registrierung erwiesen sich gewöhnliche Verstärkerlampen wegen ihrer ungenügenden Gitterisolation als unbrauchbar. Es wurde daher eine Doppelgitterröhre benutzt, deren Steuergitter eine von den übrigen Elektrodenzuführungen weit getrennt angebrachte, mit Bernstein isolierte Zuführung besitzt. Solche Röhren werden von der Firma Siemens & Halske für die Röntgendosimetrie hergestellt[1]).

Mit dieser Registrierapparatnr konnten noch Zündungen, deren Abstand voneinander etwa $^1/_{100}$ Sek. betrug, deutlich getrennt werden.

Der Widerstand W_1 bestand aus Silitstäben. Er war in fünf Stufen veränderlich und betrug insgesamt $1{,}4 \cdot 10^8$ Ohm. Die Silitstäbe hingen zum Schutz gegen Feuchtigkeit in einem verschlossenen, mit $CaCl_2$ beschickten Gefäße. Ihre Durchführungen durch den Deckel des Gefäßes waren mit Bernstein isoliert.

Die Vorversuche wurden an gewöhnlichen, im Handel befindlichen Glimmlampen ausgeführt. Am geeignetsten erwiesen sich zwei Lampen von Pintsch mit Ne-He-Gemischfüllung und Eisenelektroden. Für die eigentlichen Messungen wurden jedoch besondere Entladungszellen konstruiert. Fig. 2 zeigt schematisch diejenige (Entladungszelle *A*), an der die Mehrzahl der Messungen ausgeführt wurden. Das Elektrodensystem wurde demjenigen einer von Geiger und Rutherford[2]) angegebenen Zählkammer für α-Strahlen nachgebildet. Als Anode diente ein Zylinder aus 0,3 mm starkem Eisenblech von 3 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser

[1]) Ebensogut eignet sich für diesen Zweck die Doppelgitterröhre R E 82 von Telefunken.

[2]) H. Geiger und E. Rutherford, Phil. Mag. **24**, 618, 1912.

mit halbkugeliger Stirnfläche, als Kathode eine ausgeglühte Stahlkugel vom 4 mm Durchmesser, die konzentrisch mit der Halbkugelfläche der Anode angeordnet war. Bestrahlt wurde die Kathode durch eine Öffnung von 2 mm Durchmesser in der Anodenstirnfläche. Auf das Glasgefäß wurde in Richtung des Strahlenganges an einem 10 cm langen Rohransatz ein Quarzfenter Q aufgekittet.

Eine andere, später konstruierte Zelle B zeigt Fig. 3. Die Elektroden bestanden aus zwei Drähten von 1,5 mm Stärke und der aus der Figur ersichtlichen Form mit dem geringsten Abstand von 5 mm voneinander. Das Gefäß bestand aus durchsichtigem Quarz, das Material der Drähte war eine zum Einschmelzen in Quarz geeignete Speziallegierung der Firma Ulbrich in Jena, von der die Zelle hergestellt wurde.

Vor Beginn der Versuche wurden die Elektroden der Entladungszellen durch langdauernde starke Glimmentladung in Edelgas- oder

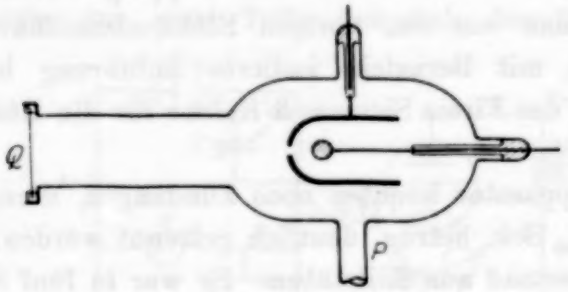


Fig. 2.

Fig. 3.

Wasserstoffatmosphäre oberflächlich von anhaftenden Verunreinigungen gesäubert. Der Gasinhalt wurde dann nach Evakuierung des Gefäßes bis zum Klebevakuum eingefüllt. Als Füllgas wurde ein Gemisch von Ne und He verwendet (69,5 Proz. Ne, 30 Proz. He, 0,5 Proz. N_2). In späteren Versuchen zeigte sich auch Wasserstoff als brauchbar. Er wurde aus dem Kippschen Apparat mittels Diffusion durch ein elektrisch geglühtes Pd-Röhrchen in den Entladungsraum eingelassen. — Die Entladungszelle A wurde nach Füllung mit dem Edelgasgemisch unter dem Drucke von 15 mm Hg abgeschmolzen. Ihre Zündspannung war im Vergleich zu der anderer, mit demselben Gasgemisch gefüllten Glimmlampen bei gleichem Gasdruck, Elektrodenabstand und Widerstand auffallend hoch. Sie betrug etwa 250 Volt, während sie bei den Glimmlampen in der Regel zwischen 180 und 200 Volt lag. Da es eine bekannte Tatsache ist, daß schon verhältnismäßig geringfügige Verunreinigungen des Gasgemisches durch unedle Gase, z. B. Sauerstoff oder

CO_2, eine erhebliche Erhöhung des Zündpotentials bewirken, konnte eine solche Verunreinigung als Grund für die ungewöhnliche Höhe desselben bei dieser Entladungsröhre angenommen werden. Nun zeigt es sich aber auch, daß die Höhe der Zündspannung stark abhängig war von der Temperatur. Schon ein geringes Erwärmen der Glaswandung des Gefäßes bewirkte eine merkliche Erhöhung der Zündspannung, während bei Abkühlung das Entgegengesetzte, eine Erniedrigung derselben eintrat. So konnte man z. B. durch Eintauchen des Pumpansatzes P (Fig. 2) in Eiswasser eine Erniedrigung der Zündspannung um etwa 10 Volt hervorrufen. Bei Abkühlung durch flüssige Luft ging sie sogar bis auf 200 Volt herunter. — Diese Beobachtung legte den Schluß nahe, daß man es hier hauptsächlich mit Verunreinigung der Entladungsstrecke durch leicht zu kondensierende Dampfreste, wahrscheinlich Wasserdampfreste, zu tun hatte, mit deren Vorhandensein durchaus gerechnet werden mußte. Denn eine weitgehende Entfernung derselben durch Erhitzen der Glaswände vor Füllung des Gefäßes war wegen des aufgekitteten Quarzfensters nicht möglich.

Als Bestrahlungsquelle eignete sich sehr gut eine Wolfram-Spirallampe mit Quarzfenster nach Gehlhoff[1]), die bei einer Belastung mit 12 Amp. noch bis etwa 270 $m\mu$ merkbare Energie lieferte.

Verschiedene Methoden zur Erzeugung der disruptiven Entladung.

Im Zufallscharakter der Zündungsverteilung liegt begründet, daß zwei Zündungen theoretisch in beliebig kurzen Abständen aufeinander folgen können. Daher muß, damit eine solche Verteilung nach Zufallsgesetzen und also ein ungestörter Verlauf des Zündungsvorganges gewährleistet ist, der Entladungskreis zwei Bedingungen erfüllen:

1. Die Entladung muß sofort nach der Zündung wieder verlöschen
2. Die Entladungsstrecke muß sofort nach dem Verlöschen der Entladung imstande sein, bei einer neuen primären Ionisation wiederum zu zünden.

Als weitere wichtige Bedingung für die Brauchbarkeit der Apparatur kommt die Unterdrückung bzw. Reduzierung des Dunkeleffektes auf ein praktisch unwesentliches Maß hinzu.

Es wurden drei Anordnungen des Entladungskreises auf ihre Brauchbarkeit gemäß den obigen Bedingungen untersucht.

---

[1]) G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Physik. **1**, 10, 1920.

A. Vorschaltwiderstand mit Parallelkapazität.

Als erste kam die von v. Baeyer und Kutzner[1]) angegebene Anordnung in Frage. Sie ist eine der gebräuchlichen Schaltungen zur Erzeugung der periodisch intermittierenden Glimmentladung. Die Entladungszelle liegt in Reihe mit einem hohen Widerstande, dem eine kleine Kapazität parallel geschaltet ist. Diese Kapazität lädt sich im Falle eines Entladungsstromes auf und erzeugt eine Gegenspannung, die die Elektrodenspannung unter den Minimalwert der Entladungsspannung (Löschspannung) herunterdrückt und so ein Verlöschen der Entladung bewirkt. Die Kapazität entlädt sich alsdann über den hohen Widerstand. Ist für genügende, dauernde Ionisation der Gasstrecke gesorgt, was bei Spannungen oberhalb der Zündspannung im allgemeinen auch nach Entfernung der äußeren Ionisationsquelle der Fall ist, so entsteht die intermittierende Entladung, deren Frequenz eine Funktion der Größe von Kapazität und Widerstand ist. Liegt die Elektrodenspannung dicht unterhalb der Zündspannung, so tritt nach den Versuchen von v. Baeyer und Kutzner nach Verlöschen der Entladung und Ausgleich der Kapazitätsaufladung kein „selbständiges Zünden" ein, sondern es bedarf dazu einer erneuten primären Ionisation mit Hilfe der äußeren Strahlungsquelle.

Diese Methode ermöglicht, wie aus den später angeführten Resultaten hervorgeht, nur im beschränkten Maße einen praktisch ungestörten Entladungsvorgang, und zwar aus folgendem Grunde. Nach dem Verlöschen der Entladung kann eine Neuzündung erst nach einer bestimmten Zeit eintreten, nämlich dann, wenn sich die Kapazitätsaufladung über den Widerstand soweit ausgeglichen hat, daß wieder die volle ursprüngliche Spannung an den Elektroden liegt. Diese „Ablaufzeit", die dem Produkte aus Kapazität und Widerstand proportional ist, bedingt für die möglichen Zeitabstände zwischen je zwei Zündungen eine untere Grenze, was mit einer Zufallsverteilung der Zündungen unverträglich ist. Der Einfluß dieser durch die Ablaufzeit verursachten Trägheit des Entladungskreises läßt sich dadurch praktisch ausschalten, daß man sich auf das Arbeiten mit genügend kleinen mittleren Zündungszahlen beschränkt. Der Proportionalitätsbereich der Zelle wird dadurch natürlich verkleinert.

Der Versuch, die Trägheit des Entladungskreises durch Herabsetzung der Kapazität weitgehend zu vermindern, führt im allgemeinen nicht zum Ziel. Zu einer bestimmten Kapazität gehört ein bestimmter

[1]) l. c.

Minimalwiderstand, dessen Unterschreitung das Aufhören der Löschwirkung im Entladungskreise zur Folge hat. Dieser Minimalwiderstand wächst aber mit abnehmender Kapazität, und zwar in steigendem Maße, was der beabsichtigten Verkleinerung des für die Ablaufzeit maßgebenden Produktes Kapazität mal Widerstand entgegenwirkt.

B. Vorschaltwiderstand ohne Parallelkapazität. Verunreinigte Gasstrecke.

Mit genügend hohem Widerstande läßt sich auch ohne Parallelkapazität die Löschwirkung aufrechterhalten. Als wirksame Kapazität ist dann im Entladungskreise nur die Eigenkapazität der Entladungszelle vorhanden, und der Widerstand muß diesem Kapazitätswerte angepaßt werden. (Bei den untersuchten Entladungszellen und Glimmlampen variierte er zwischen 10^7 und 10^9 Ohm.) Von großer Wichtigkeit war nun die Beobachtung, daß auf die Größe des für diesen Fall benötigten Widerstandes auch die Zusammensetzung des Gasinhaltes, vor allem eine Verunreinigung desselben von bestimmter Bedeutung ist. Folgender Versuch mit der Entladungszelle *A*, deren Gasinhalt, wie oben berichtet, Verunreinigungen durch leicht kondensierbare Dampfreste aufwies, zeigt dies besonders deutlich. Bei Zimmertemperatur von etwa 20° genügte ein Widerstand von etwa $40 \cdot 10^6$ Ohm, um Löschwirkung auch ohne Parallelkapazität zu erhalten. Sobald nun der Pumpansatz *P* in flüssige Luft getaucht wurde, hörte die Löschwirkung auf. Mit der Zündung trat die kontinuierliche selbständige Entladung ein. Offenbar stand also die Löschwirkung in engem Zusammenhange mit dem Verunreinigungsgrad der Gasstrecke. Man könnte als Erklärung dafür das Auftreten von Raumladungen oder Doppelschichten in den die Elektroden überziehenden Verunreinigungsschichten heranziehen, die beim Einsetzen des Entladungsstromes sich aufladen und sich nach Verlöschen der Entladung wieder ausgleichen[1]). Hierauf wird später noch etwas näher eingegangen werden.

In der ungekühlten, nur mit Vorschaltwiderstand versehenen Entladungszelle *A* traten bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Zündungen bei einer gewissen Minimalspannung zuerst sehr selten, mit

[1]) Bei Versuchen über den Beginn der Glimmentladung in Luft- und Wasserstoff bei äußerer Ionisation der Gasstrecke beobachteten auch E. Reiche (Ann. d. Phys. **52**, 109, 1917) und K. Oelkers (Ann. d. Phys. **74**, 703, 1924) zwischen stiller Entladung und Glimmentladung eine aus disruptiven Entladungen bestehende Übergangsart und führten als Ursache hierfür ebenfalls Verunreinigung der Entladungsstrecke durch Dampfreste an.

steigender Spannung immer häufiger auf. Im Telephon waren sie als scharfe, knackende Geräusche festzustellen. Bei einer bestimmten Spannung setzte dann die selbständige Entladung ein, zuerst noch stark diskontinuierlich, was das knarrende Geräusch, das sie im Telephon hervorrief, bewies, mit weiter steigender Spannung dann immer kontinuierlicher werdend. Zwischen der unselbständigen disruptiven Entladung und der selbständigen Entladung lag ein schmales Übergangsgebiet, in dem „Mehrfachzündungen" an Zahl prozentual sehr hervortraten, d. h. Zündungskomplexe, die sich aus mehreren Einzelzündungen von so schneller Aufeinanderfolge zusammensetzten, daß sie im Telephon knarrende Geräusche hervorriefen und vom Saitengalvanometer gerade noch getrennt wurden. Die Prozentzahl dieser Mehrfachzündungen nahm mit wachsender Spannung rasch zu. Mit den Mehrfachzündungen trat auch der Dunkeleffekt, der vorher von unbedeutender Stärke war, mehr in Erscheinung. Er wuchs ebenfalls mit der Spannung.

Die in dieser Arbeit angeführten quantitativen Untersuchungen sind in der Mehrzahl an der ungekühlten Entladungszelle *A* ohne Parallelkapazität ausgeführt.

C. Ventilröhre.

Eine weitere Methode zur Erzielung der disruptiven Entladung beruht auf der Begrenzung des Entladungsstromes durch eine Glühkathodenröhre, die statt des hohen Vorschaltwiderstandes als Ventilröhre (Gitter und Anode kurzgeschlossen) in den Entladungskreis geschaltet wird. Diese Methode ist zuerst von Geffcken[1]) zur Untersuchung der Entladungscharakteristik verwendet worden.

Der Sättigungsstrom der Glühkathodenröhre, der von der Spannung weitgehend unabhängig ist und durch die Heizung des Glühfadens in weiten Grenzen verändert werden kann, stellt die obere Grenze des Entladungsstromes dar. Bei einer oberhalb der Zündspannung liegenden Spannung kann dann durch Veränderung der Heizstromstärke jeder Punkt der Entladungscharakteristik dargestellt werden. Bestrahlt man nun die Kathode der Entladungsröhre und steigert man die Heizstromstärke allmählich von kleinen Werten herauf, so setzen bei einer gewissen Heizstromstärke zunächst sehr selten die Zündungen ein, mit weitersteigender Heizung vermehren sie sich sehr rasch und werden bei einer gewissen Entladungsstromstärke von einer plötzlich einsetzenden kontinuierlichen Entladung abgelöst. Diese Grenzstromstärke ist von der Spannung un-

[1]) H. Geffcken, Phys. ZS. **26**, 241, 1925.

abhängig. Bei konstanter Sättigungsstromstärke wird die mittlere Zündungszahl durch Steigerung der Spannung langsam vergrößert. Erst bei verhältnismäßig sehr hohen Überspannungen treten Mehrfachzündungen in auffallendem Maße in Erscheinung.

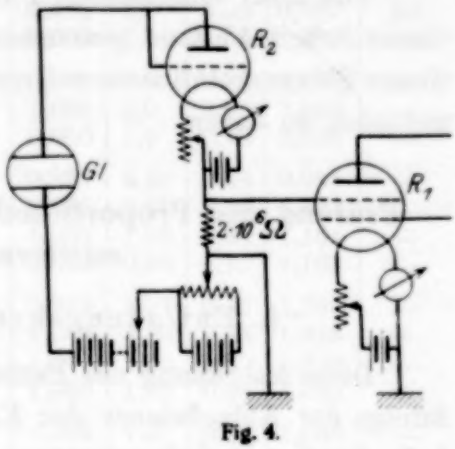


Fig. 4.

Die Schaltung des Entladungskreises ist in Fig. 4 wiedergegeben. Sie ist dieselbe wie die des in Fig. 1 dargestellten Entladungskreises, wenn man sich den Widerstand W_1 durch die Glühkathodenröhre R_2 ersetzt denkt. Der Widerstand W_2 diente als Gitterkreiswiderstand der Verstärkerröhre (etwa $2 \cdot 10^6$ Ohm). Die verwendete Glühkathodenröhre R_2 war eine Verstärkerröhre nach Telefunken in einer alten Ausführung, bei der die Isolation zwischen Heizdraht einerseits und Gitter und Anode andererseits wegen der weitgetrennten Anordnung der Zuführungen besonders gut war.

Dunkeleffekt.

Der Dunkeleffekt trat in den untersuchten Entladungszellen in verschiedener Stärke auf. Während er in einigen so gering war, daß er praktisch vernachlässigt werden konnte, machte er in anderen einen so großen Prozentsatz der gezählten Zündungen aus, daß sie für quantitative Untersuchungen unbrauchbar waren.

Ein wirksames Mittel zu seiner Unterdrückung fand sich in der Verunreinigung des Gasinhaltes, z. B. durch Wasserdampfreste oder Zusätze von unedlen Gasen (Wasserstoff, Luft). Hierauf führte die Beobachtung, daß der Dunkeleffekt in der ungekühlten Entladungszelle A bedeutend geringer war als in derselben mit flüssiger Luft gekühlten Zelle. Offenbar wirkte das Vorhandensein der Dampfreste in der ungekühlten Zelle auf die Stärke des Effekts vermindernd ein. Bei der Entladungszelle B, bei der wegen des Fehlens jeglicher Kittung durch starke Erhitzung des Quarzgefäßes und durch Vorlage mit flüssiger Luft während des Auspumpens und Füllens für die Fernhaltung von kondensierbaren Dämpfen gesorgt werden konnte, ermöglichten Zusätze von trockener Luft oder Wasserstoff (15 bis 25 Proz.) die fast völlige Unterdrückung des anfänglich starken Dunkeleffekts. Außerdem ergaben Versuche über die

Eignung von reinem Wasserstoff als Füllgas, die noch nicht abgeschlossen sind, daß der Dunkeleffekt in diesem Gase bedeutend schwächer auftritt als in reinem Edelgase.

Von einer eingehenderen Untersuchung des Dunkeleffekts wurde in dieser Arbeit Abstand genommen. Es genügte, ein Mittel zur Reduzierung dieses Störungseinflusses auf ein für die Messungen unwesentliches Maß gefunden zu haben.

Prüfung der Proportionalität zwischen Lichtintensität und mittlerer Zündungszahl.

A. Entladungskreis mit Parallelkapazität.

Diese Anordnung des Entladungskreises besitzt, wie schon erwähnt, infolge der Ablaufsdauer der Kapazitätsaufladung eine elektrische Trägheit, die den Entladungsvorgang und die Zündungsverteilung sehr beeinflußt. Es kann daher erwartungsgemäß auch keine oder nur sehr angenäherte Proportionalität zwischen Lichtstärke und mittlerer Zündungszahl bestehen.

Von den Versuchen, die diese Erwartungen bestätigten, sei als Beispiel der Versuch 1 (Tabelle 1) in seinem Ergebnis angeführt. Als Entladungszelle diente hierbei die in der oben angegebenen Weise mit flüssiger Luft gekühlte Entladungszelle *A*. Die Größe des Vorschaltwiderstandes war etwa $100 \cdot 10^6$ Ohm, der Kapazität etwa 100 cm, Werte, die sich bei Versuchen, die Ablaufzeit so klein wie möglich zu machen, als die verhältnismäßig günstigsten herausgestellt hatten. Die Spannung lag dicht (1 bis 2 Volt) unterhalb der Zündspannung und betrug 206 Volt. Bestrahlt wurde mit der Wolframspirallampe, die Intensitätsänderung geschah durch Änderung des Abstandes zwischen Entladungszelle und Bestrahlungslampe.

Die beiden Aufnahmen sind unter Konstanthaltung aller sonstigen Versuchsvariablen bei verschiedenen Beleuchtungsstärken aufgenommen worden.

Bestände Proportionalität zwischen mittlerer Zündungszahl und Beleuchtungsstärke, so müßten sich die mittleren Zündungszahlen zueinander entsprechend dem Entfernungsgesetze umgekehrt wie die Quadrate der Abstände zwischen Beleuchtungsquelle und Zelle verhalten. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß dies bei dem Versuch I nicht annähernd der Fall war. Die Gültigkeit des Entfernungsgesetzes läßt sich noch einfacher prüfen durch graphische Darstellung, indem man als Abszisse die

Tabelle 1.

Nr.	E Volt	W_1 . $10^6\,\Omega$	a cm	L	s	λ Sek.	Q^2	m	$m^{-1/2}$	$a^2 . m$ 10^5	$\mathfrak{N}$ pro Min.
Ia	206	100	150	1960	1393	0,4	0,426	3,5	0,53	0,787	20
b	206	100	300	1338	1563	0,4	0,603	2,1	0,68	1,926	20
IIa	255	100	210	2558	1633	0,2	0,942	7,8	0,36	3,087	—
b	255	100	300	1535	960	0,4	1,006	4,0	0,50	3,600	—
c	255	100	420	1041	930	0,6	0,960	1,9	0,73	3,528	—
IIIa	300	140	150	1387	784	0,4	0,897	4,42	0,48	0,994	—
b	300	140	200	1384	1190	0,4	0,996	2,91	0,59	1,164	—
c	300	140	300	1003	1297	0,6	1,007	1,29	0,88	1,161	—
d	300	140	400	619	1419	0,6	1,003	0,73	1,17	1,168	—
IVa	305	140	150	1097	985	0,2	0,892	5,57	0,42	1,253	—
b	305	140	200	865	1314	0,2	1,089	3,29	0,55	1,316	—
c	305	140	300	1092	1173	0,6	1,089	1,55	0,80	1,395	—
d	305	140	350	720	1107	0,6	1,058	1,09	0,96	1,335	—
Va	310	140	150	1253	850	0,2	1,002	7,37	0,37	1,658	—
b	310	140	200	960	1122	0,2	1,088	4,28	0,48	1,712	—
c	310	140	300	979	879	0,6	1,092	1,86	0,73	1,674	—
d	310	140	350	880	1142	0,6	1,058	1,29	0,88	1,580	—
VIa	310	—	15	1441	1147	0,2	0,972	6,28	0,40	0,0141	—
b	310	—	25	1408	1094	0,6	1,018	2,14	0,68	0,0133	—
c	310	—	35	1182	1077	1,0	1,096	1,09	0,96	0,0133	—
d	310	—	45	892	1426	1,0	1,041	0,63	1,26	0,0127	—

E = Spannung, W_1 = Widerstand, a = Abstand der Beleuchtungsquelle, L = Gesamtzahl der gezählten Zündungen, s = Gesamtzahl der Zeitintervalle, über die sich die Zählung erstreckt, λ = Länge des Zeitintervalls, m = mittlere Zündungszahl pro Sekunde, $\mathfrak{N}$ = Dunkeleffekt.

Abstände a, als Ordinate die Werte $\frac{1}{\sqrt{m}}$ abträgt. Ist das Entfernungsgesetz erfüllt, so liegen die gefundenen Kurvenpunkte auf einer Geraden durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems. Die Fig. 5 zeigt deutlich, daß dies für die Werte des Versuchs nicht zutrifft, das Entfernungsgesetz also nicht gilt. Dasselbe geht auch aus der Inkonstanz des Produktes $a^2 . m$, dessen Werte ebenfalls in die Tabelle aufgenommen sind, bei Veränderung des Abstandes a hervor.

Da der Dunkeleffekt (in der Tabelle unter $\mathfrak{N}$ angegeben) verhältnismäßig sehr stark war (etwa 20 pro Min.) war es unmöglich, zu kleineren mittleren Zündungszahlen überzugehen, bei denen der Einfluß der Trägheit des Entladungskreises auf die Messungen geringer sein dürfte. Betrug doch schon die Anzahl der durch den Dunkeleffekt bewirkten Zündungen bei der Aufnahme Ia etwa 9 Proz., bei der Aufnahme Ib etwa 15 Proz. der gesamten Zündungszahl.

B. Entladungskreis ohne Parallelkapazität. Verunreinigte Gasstrecke.

Mit dieser Methode der Erzeugung von disruptiven Entladungen sind die Versuche Nr. II bis V (Tabelle 1) an der Entladungszelle *A* ohne Kühlung ausgeführt worden. Die graphische Darstellung ihrer Ergebnisse enthält die Fig. 5. Als Bestrahlungsquelle diente die Wolfram-Spirallampe.

Aus diesen Versuchen geht auf Grund der befriedigenden Approximation der vom Entfernungsgesetz geforderten Geraden durch die zusammengehörigen Kurvenpunkte (siehe Fig. 5) sowie der ungefähren Konstanz des Produktes $a^2 . m$ hervor, daß es möglich ist, Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und mittlerer Zündungszahl innerhalb eines großen Intensitätsbereiches zu erhalten. Das Proportionalitätsgebiet läßt sich auch auf so hohe mittlere Zündungszahlen (in diesen Versuchen bis etwa 8/Sek.) ausdehnen, daß eine praktische Anwendbarkeit außer Frage steht. Der Dunkeleffekt war bei allen Versuchen von unwesentlicher Stärke.

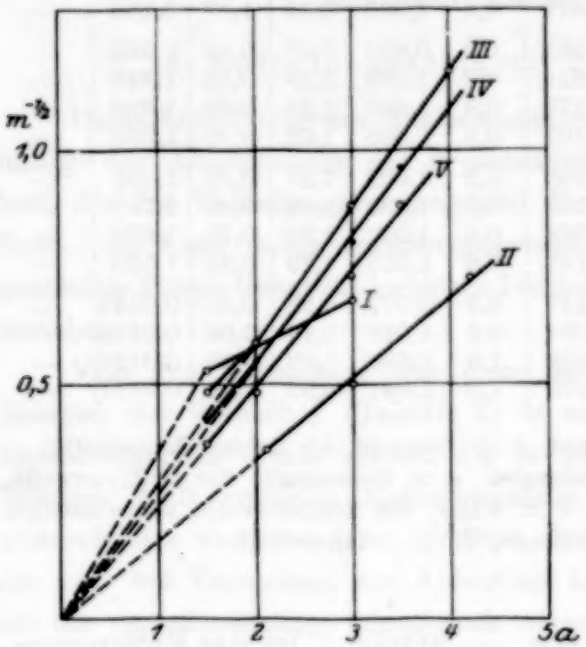


Fig. 5.

Wichtig ist bei solchen Versuchen die Wahl der Spannung. Wie früher schon erwähnt ist, treten die Zündungen innerhalb eines gewissen Spannungsbereiches auf, der nach obenhin durch das Einsetzen der selbständigen Entladung begrenzt ist. Bei den Versuchen II bis V) wurden Spannungen gewählt, die etwa in der Mitte dieses Spannungsbereiches lagen[1]). Um die Frage zu klären, wie sich eine Spannungsänderung innerhalb dieses Bereiches auf die Messungen auswirkt, wurden

[1]) Die Erhöhung der Spannung in den Versuchen III bis V gegenüber der in Versuch II läßt sich vielleicht erklären dadurch, daß zwischen Versuch II einerseits und III bis V andererseits eine Zeit von sechs Wochen lag. Während dieser Zeit kann infolge geringer Undichtigkeit der Kittstelle am Quarzfenster eine Veränderung des Gasinhalts eingetreten sein, die die Erhöhung der Zündspannung bewirkt haben kann.

die Versuche III bis V bei sonst gleichen Bedingungen hintereinander an einem Tage mit drei verschiedenen Spannungen (300, 305 und 310 Volt) ausgeführt. Das Ergebnis ist an Hand der Fig. 5 und der Tabelle 1 leicht zu erkennen. Während sich die Proportionalität bei dem Versuch III (300 Volt) nur bis zu mittleren Zündungszahlen von weniger als 4,5 pro Sekunde erstreckte (zu erkennen an dem Herausfallen des untersten Kurvenpunktes für $m = 4{,}42$ aus der linearen Richtung der Kurve), reichte sie beim Versuch IV (305 Volt) bis zu Zündungszahlen von etwas weniger als 5,5 pro Sekunde und beim Versuch V (310 Volt) umfaßte das Proportionalitätsgebiet sogar noch mittlere Zündungszahlen von über 7 pro Sekunde. Die Spannungserhöhung hatte also eine bedeutende Erweiterung des Proportionalitätsgebietes der mittleren Zündungszahlen zur Folge gehabt. Auf den inneren Zusammenhang dieses Abhängigkeitsverhältnisses führten die Untersuchungen der Zündungsverteilung, auf die später eingegangen werden wird.

C. Entladungskreis mit Ventilröhre.

Daß auch diese Methode sich sehr gut zur Erzielung linearer Abhängigkeit zwischen Lichtstärke und mittlerer Zündungszahl eignet, beweist der Versuch VI (Tabelle 1). Er wurde mit der Entladungszelle *B* ausgeführt, die zu diesem Zwecke mit dem He-Ne-Gemisch bis zum Drucke 12 mm Hg gefüllt wurde. Da auch diese Zelle bei reiner Gasstrecke einen verhältnismäßig starken Dunkeleffekt aufwies, wurde der Inhalt durch Zusatz von trockener Luft verunreinigt (Verunreinigungsgrad etwa 25 Proz. Der Dunkeleffekt verschwand hiernach so gut wie vollständig.

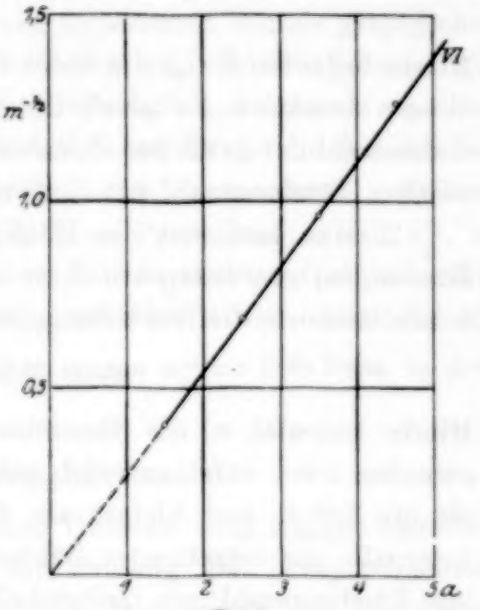


Fig. 6.

Die Spannung betrug bei diesem Versuch 310 Volt und lag damit etwa 10 Volt oberhalb der Zündspannung. Der Heizstrom der Ventilröhre wurde dicht unter dem Wert eingestellt, bei dem die kontinuierliche Entladung eintrat. Als Bestrahlungsquelle diente eine Normalkerze, deren Abstand von der Zelle zwischen 15 und 45 cm geändert wurde.

Das Versuchsergebnis ist in seinen Einzelwerten in der Tabelle 1, und graphisch in der Fig. 7 wiedergegeben. Es beweist mit großer Deutlichkeit die Gültigkeit des Entfernungsgesetzes. Das Proportionalitätsgebiet dehnte sich bis auf mittlere Zündungszahlen von über 6 pro Sekunde aus.

Untersuchung der Zündungsverteilung.

A. Untersuchungsmethode.

Zur Ableitung von Verteilungsformeln für die zeitliche Verteilung der Zündungen, die nach der Erwartung früherer Überlegungen Zufallscharakter besitzen muß, wenn auf den Zündungsvorgang keine systematischen Störungen einwirken, kann man sich zweierlei Betrachtungsweisen bedienen, die zu zwei verschiedenen Verteilungsformeln führen.

1. Man teilt die Zeit der Beobachtung in gleiche Intervalle ein und bestimmt die Verteilung der Zündungen auf die einzelnen Intervalle. Für diese Verteilung ergibt die Theorie die von Bateman[1]) und von v. Bortkiewicz[2]) für die Untersuchung der Verteilung von α-Strahlen angegebene Formel

$$E(l_x) = s \cdot \frac{m_\lambda^x \cdot e^{-m_\lambda}}{x!}. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet $E(l_x)$ die theoretisch zu erwartende Zahl der mit x Zündungen besetzten Zeitabschnitte (x = Reihe der ganzen Zahlen), s die Gesamtzahl der gezählten Zeitabschnitte, m_λ die experimentell festgestellte mittlere Zündungszahl pro Zeitabschnitt.

2. Man bestimmt die Häufigkeit der Intervalle zwischen je zwei Zündungen, geordnet nach ihrer Größe. Hierfür liefert die Wahrscheinlichkeitstheorie die Verteilungsformel

$$n = N(e^{-mt_1} - e^{-mt_2}). \qquad (2)$$

Hierin bedeutet n die theoretisch zu erwartende Zahl der Intervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zündungen, deren Dauer größer ist als die Zeit t_1 und kleiner als die Zeit t_2. N ist die Gesamtzahl der Intervalle der betreffenden Zählung, m die experimentell gefundene mittlere Zündungszahl pro Zeiteinheit. — Die letztgenannte Formel wurde von Marsden und Barrat[3]) zur Prüfung der Verteilung von α-Teilchen

---

[1]) H. Bateman, Phil. Mag. (6) **20**, 698, 1910.

[2]) L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. Berlin 1913.

[3]) E. Marsden und Barrat, Proc. Phys. Soc. **23**, 367, 1911.

benutzt. Sie stimmt auch überein mit der von v. Laue[1]) angegebenen Verteilungsformel für Funkenverzögerungszeiten.

Wirken systematische Störungen auf den Entladungsvorgang ein, so müssen typische Abweichungen zwischen theoretischer und experimenteller Verteilung eintreten. Ein bequemes Kriterium für diese Abweichungen bietet, wenn man die oben unter 1. angeführte Betrachtungsweise durchführt, der von Lexis[2]) eingeführte sogenannte Divergenzkoeffizient, der auch von v. Bortkiewicz[3]) und von Kutzner[4]) bei Untersuchungen über die Verteilung der α-Strahlen benutzt worden ist. Dieser ist gegeben durch

$$Q^2 = \frac{\sum_0^x l_x \cdot x^2}{L} - m_\lambda,$$

worin L die Gesamtzahl der gezählten Zündungen, l_x die Anzahl der mit x Zündungen besetzten Zeitabschnitte, m_λ die mittlere Zündungszahl pro Zeitabschnitt bedeutet. Bei Erfüllung der Wahrscheinlichkeitsgesetze ist $Q^2 = 1$. Je nachdem Q^2 größer oder kleiner als 1 ist, spricht man von über- bzw. unternormaler Dispersion der Verteilungsreihe. — Benutzt man die unter 2 dargelegte Betrachtungsweise, so kann ein bequemer Vergleich zwischen Theorie und Experiment mittels graphischer Darstellung unternommen werden. Die durch die Verteilungsformel (2) bestimmte Kurve erhält eine sehr einfache Form, wenn man als Abszisse die Zeit t und als Ordinate auf logarithmischer Skale die Anzahl der Zeitintervalle, die größer sind als t, in Prozenten der gesamten gezählten Intervallzahl aufträgt. Bezeichnet man diese Prozentzahlen mit n_t^∞, so entspricht also der zu einer bestimmten Zeit t gehörige Ordinatenwert dem Werte log. nat n_t^∞. Die Verteilungskurve stellt sich dann dar als eine gerade Linie, die die Ordinatenachse wegen $n_0^\infty = 100$ Proz. in dem Punkte log nat 100 schneiden muß.

B. Versuchsergebnisse.

Zur wahrscheinlichkeitstheoretischen Untersuchung wurden dieselben Aufnahmereihen benutzt, die auch zur Prüfung der Proportionalität dienten. In der Hauptsache wurde durch Berechnung des Divergenz-

---

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 261, 1925.

[2]) Lexis, Zur Theorie der Massenerscheinungen in der menschlichen Gesellschaft. Freiburg 1877.

[3]) l. c.

[4]) W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 281, 1924.

koeffizienten Q^2 die Gültigkeit des Wahrscheinlichkeitsgesetzes geprüft. Die zu jeder Verteilungsreihe gehörigen Werte von Q^2 sind in der Tabelle 1 mitenthalten.

Die beiden Reihen des Versuches I (Entladungskreis mit Parallelkapazität) zeigen, wie aus der Tabelle hervorgeht, starke Abweichungen von der theoretischen Verteilung im Sinne einer unternormalen Dispersion. Die Abweichung wird mit abnehmender mittlerer Zündungszahl geringer, was aus der Vergrößerung von Q^2 für $m = 2{,}1$ pro Sekunde gegenüber demjenigen für $m = 3{,}5$ pro Sekunde folgt und was sich darauf zurückführen läßt, daß der Einfluß der Trägheit des Entladungskreises um so mehr in Erscheinung tritt, je größer die mittlere Zündungszahl ist. Denn nach der Theorie wird die Prozentzahl der Zündungen, deren Abstände kleiner sind als das durch die Ablaufzeit vorgegebene kleinste Zeitintervall, die also in Wirklichkeit ausfallen, größer mit wachsender mittlerer Zündungszahl.

Die Verteilungsreihen der übrigen Versuche II bis VI, in denen auch Proportionalität zwischen Lichtintensität und mittlerer Zündungszahl gefunden worden war, weisen im Gegensatz zu denen des Versuches I bedeutend größere, zum Teil vollständigere Annäherung des Divergenzkoeffizienten an den Wert 1 auf. Nur die Reihen IIIa und IVa zeigen verhältnismäßig größere Abweichungen im Sinne unternormaler Dispersion (0,897 und 0,892). Es sind dies auch diejenigen Reihen, in denen mittlere Zündungszahlen auftraten, welche außerhalb des Proportionalitätsgebietes liegen. Durch diese Beobachtungen wird die Erwartung bestätigt, daß nur dann Proportionalität zwischen Lichtstärke und mittlerer Zündungszahl bestehen kann, wenn die Zündungsverteilung reinen Zufallscharakter besitzt, d. h. der Zündungsvorgang frei von systematischen Beeinflussungen ist.

Durch die Untersuchung der Zündungsverteilung konnte auch zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Löschwirkung in einer verunreinigten Entladungsstrecke, der nur ein Widerstand vorgeschaltet ist, beigetragen werden. Die Versuche III bis V lassen eine Abhängigkeit des Divergenzkoeffizienten sowohl von der mittleren sekundlichen Zündungszahl wie auch von der Spannung erkennen. Um dies deutlicher zu machen, sind in Fig. 7 die Versuchsergebnisse in der Art dargestellt, daß als Abszisse die mittlere Zündungszahl, als Ordinate, die Q^2-Werte genommen wurden. In der Fig. 7 sind außer den Versuchen III bis V auch noch zwei spezielle, zur Untersuchung dieser Abhängigkeit dienende Versuche VII und VIII in ihren Ergebnissen dargestellt. Diese wurden

Tabelle 2.

Nr.	E Volt	W_1 . $10^6\,\Omega$	a cm	L	s	λ sec	m	Q^2	$\mathfrak{N}$ pro Min.
VII a . .	200	40	10	5874	1145	1	5,1	0,459	etwa 5
b . .	200	40	20	3115	1162	1	2,7	0,646	„ 5
c . .	200	40	40	2293	1752	1	1,3	0,804	„ 5
VIII a . .	220	40	25	4465	921	1	4,8	0,598	„ 7
b . .	220	40	45	2882	1146	1	2,5	0,823	„ 7
c . .	220	40	65	2726	1807	1	1,5	0,911	„ 7
IX a . .	250	40	200	1098	1019	1	1,1	0,925	
b . .	254	40	200	2166	1203	1	1,8	0,956	
c . .	258	40	200	2222	2236	0,4	2,5	0,981	
d . .	262	40	200	1624	1291	0,4	3,1	1,001	
e . .	266	40	200	1597	960	0,4	4,2	1,083	
X a . .	270	140	200	2374	1047	0,4	5,7	0,898	
b . .	276	140	200	2249	824	0,4	6,8	0,914	
c . .	284	140	200	2932	1601	0,2	9,2	0,996	
d . .	286	140	200	1369	651	0,2	10,4	1,514	etwa 10

an einer Glimmlampe mit verunreinigter Gasstrecke aufgenommen. Bestrahlt wurde bei diesen beiden Versuchen statt mit Licht mit γ-Strahlen aus einem Thoriumpräparat, dessen Abstand zur Änderung der mittleren Zündungszahl variiert wurde. Die beiden Versuche sind mit zwei verschiedenen Spannungen (200 und 220 Volt) ausgeführt worden, ihre Einzeldaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Es geht aus allen diesen Versuchen, wie die Kurven der Fig. 7 deutlich zeigen, hervor, daß der Divergenzkoeffizient bei konstanter Spannung mit abnehmender mittlerer Zündungszahl größer wird. Die Erhöhung geht so weit, bis etwa der Wert 1 erreicht ist, von da ab bleibt der Divergenzkoeffizient bei weiterer Steigerung der mittleren Zündungszahl wesentlich konstant. Von der Spannung ist er in der Weise abhängig, daß er bei konstanter mittlerer Zündungszahl mit steigender Spannung wächst. Wie weit die Vergrößerung des Divergenz koeffizienten durch Spannungssteigerung betrieben werden kann, beweisen die Versuche IX und X an der ungekühlten Entladungszelle A, deren

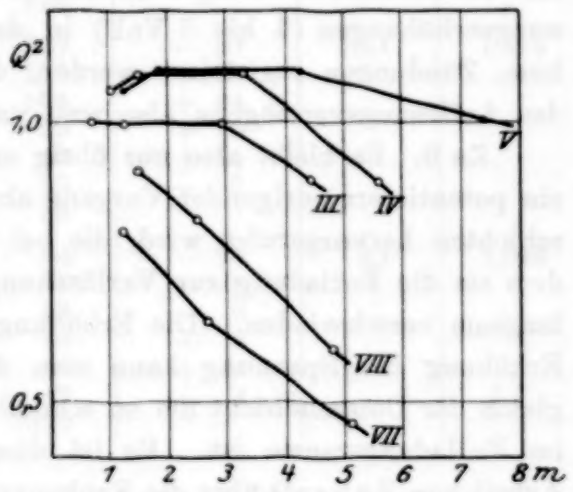


Fig. 7.

Ergebnis in der Tabelle 2 wiedergegeben ist. Hier wurden bei konstanter Bestrahlungsstärke (Wolframspirallampe) Verteilungsreihen mit vier verschiedenen Spannungen aufgenommen. Das Resultat ist folgendes: Es läßt sich durch Spannungserhöhung nicht nur eine Annäherung des Divergenzkoeffizienten an 1, sondern auch ein Überschreiten dieses Wertes erreichen. Bei der Aufnahme Xd fiel die große Prozentzahl von Mehrfachzündungen auf, wenn man den Zündvorgang mit dem Telephon verfolgte. Daß mit wachsender Spannung bei gleicher Lichtintensität auch die mittlere Zündungszahl steigt, ist schon früher erwähnt worden und wird durch diesen Versuch noch einmal bestätigt.

Die Abhängigkeit des Divergenzkoeffizienten von der mittleren Zündungszahl ist dieselbe wie bei dem mit Parallelkapazität aufgenommenen Versuch I. Als Ursache hierfür können folgende Faktoren in Frage kommen:

1. Die durch die Eigenkapazität der Anordnung bedingte Ablaufzeit,
2. ein zu geringes Auflösungsvermögen der Registrieranordnung,
3. ein Vorgang in der Entladungsröhre, der nach erfolgter Zündung die Wiederherstellung des Normalzustandes verzögert.

Zu 1 und 2. Die Grenze des Auflösungsvermögens betrug bei der angewandten Geschwindigkeit des Registrierstreifens etwa $^1/_{100}$ Sek. Das kleinste in den Versuchen registrierte Intervall zwischen zwei Zündungen war aber etwa $^1/_{25}$ Sek. Mithin kam die Fehlerquelle 2 bei diesen Versuchen nicht in Betracht. Das gleiche galt auch für den Fehler 1, denn mit derselben Anordnung konnten, wenn man durch relativ kleine Spannungserhöhungen (4 bis 5 Volt) in das Gebiet der Mehrfachzündungen kam, Zündungen registriert werden, deren Zeitabstände an der Grenze des Auflösungsvermögens, also weit unter $^1/_{25}$ Sek. lagen.

Zu 3. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, daß sich in der Röhre ein potentialerniedrigender Vorgang abspielt, der vielleicht durch Doppelschichten hervorgerufen wird, die bei der Zündung entstehen und, nachdem sie die Entladung zur Verlöschung gebracht haben, verhältnismäßig langsam verschwinden. Die Erhöhung des Divergenzkoeffizienten durch Erhöhung der Spannung kann man dann dahin deuten, daß der Ausgleich der Doppelschicht um so schneller erfolgt, je höher die Feldstärke im Entladungsraume ist. Es ist dies dieselbe Auffassung, die in der Arbeit von Zuber[1]) über die Funkenverzögerung vertreten wird, nur daß bei Zuber die Lebensdauer der Doppelschichten sich auf Zeiträume bis

[1]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

Tabelle 3.

Nr.	$t_1 - t_2$ .10^{-2} Sek.	n_1 exp.	n_2 theor.	$n_2 - n_1$	m	Q^2
XI	0—4	34	151	+117	4,9	0,739
	4—8	145	125	— 20		
	8—12	127	100	— 27		
	12—16	113	84	— 29		
	16—20	80	67	— 13		
	20—24	49	58	+ 9		
	24—∞	288	251			
XII	0—4	109	145	+ 36	4,4	0,897
	4—8	145	126	— 19		
	8—12	110	100	— 10		
	12—16	91	81	— 10		
	16—20	76	63	— 13		
	20—24	58	55	— 3		
	24—∞	315	334			
XIII	0—4	233	202	— 31	7,1	1,112
	4—8	136	157	+ 21		
	8—12	114	116	+ 2		
	12—16	70	89	+ 19		
	16—20	51	66	+ 15		
	20—24	53	47	— 6		
	24—∞	171	151			
XIV	0—4	171	97	— 74	3,2	1,283
	4—8	91	84	— 7		
	8—12	65	75	+ 10		
	12—16	50	68	+ 18		
	16—20	50	59	+ 9		
	20—24	38	52	+ 14		
	24—∞	354	375			
XV	0—4	255	235	— 20	10,4	1,514
	4—8	84	151	+ 67		
	8—12	59	103	+ 44		
	12—16	54	69	+ 15		
	16—20	29	43	+ 14		
	20—24	28	25	— 3		
	24—∞	176	59			
XVI	0—4	89	64	— 25	2,1	1,018
	4—8	60	58	— 2		
	8—12	59	53	— 6		
	12—16	44	48	+ 4		
	16—20	41	45	+ 4		
	20—24	45	42	— 3		
	24—∞	444	472			

zu 5 Sek. erstreckt, während es sich hier um Zeiten von höchstens $^1/_{25}$ Sek. handelt. Der Unterschied in dem Verhalten der Entladungsstrecke bei Zuber und der hier benutzten ist wohl durch die Art und Reinheit der Gasstrecke und der Elektroden bedingt.

Das Auftreten der übernormalen Dispersion bei der Aufnahme X d steht anscheinend im Zusammenhange mit dem beobachteten großen Prozentsatz der Mehrfachzündungen. Es ließe sich annehmen, daß bei Spannungen dicht unterhalb der Grenzspannung der selbständigen Entladung ein einziger primärer Ionisationsprozeß in der Entladungsstrecke nicht eine, sondern mehrere Zündungen dicht hintereinander auslöst. Demnach müßte der Grund für das Eintreten übernormaler Dispersion zu große Häufigkeit der kurzen Zeitintervalle zwischen zwei Zündungen sein, im Gegensatz zu der unternormalen Dispersion, als deren Grund früher die zu geringe Häufigkeit der Intervalle angenommen wurde. Um die Richtigkeit dieser Annahme etwas eingehender zu prüfen, wurden verschiedene Versuchsreihen mit übernormaler, normaler und unternormaler Dispersion im Sinne der Verteilungsformel (2) ausgewertet, was einen direkten Aufschluß darüber ergab, wie die Häufigkeit der Intervalle bei der experimentell gefundenen Verteilungsreihe von der theoretisch auf Grund der experimentellen mittleren Zündungszahl berechneten abwich. Das Resultat dieser Untersuchung ist in der Tab. 3 und in den Fig. 9 und 10 zusammengefaßt. In der Tabelle 3 ist unter n_1 die experimentell gefundene Zahl der Intervalle, deren Dauer zwischen t_1 und t_2 Sek. beträgt, angegeben, unter n_2 die theoretisch mit der mittleren Zündungszahl m/sec berechnete Anzahl derselben Intervalle. Dabei erstreckte sich die Zählung bei jeder Versuchsreihe über etwa 800 Intervalle. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie ist durch die Differenz $n_2 - n_1$ ausgedrückt.

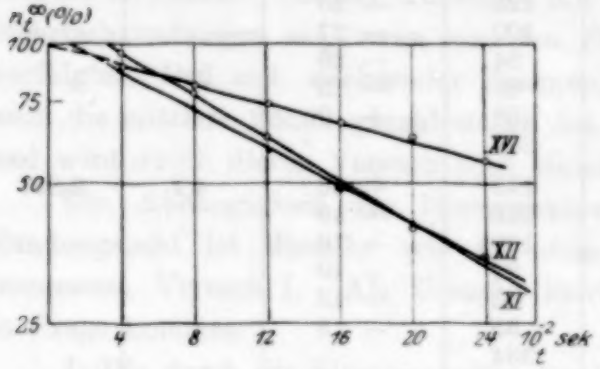


Fig. 8.

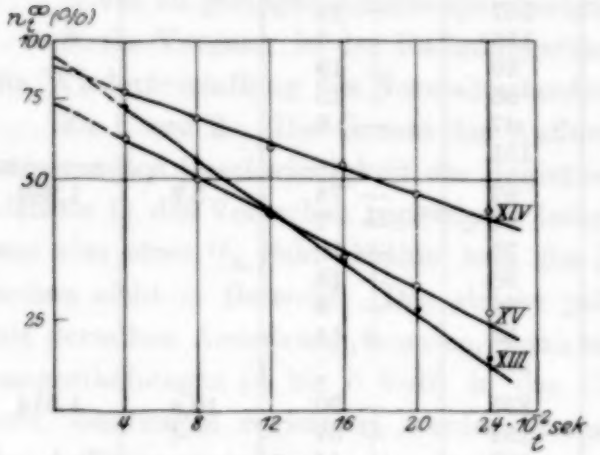


Fig. 9.

Die Tabelle zeigt nun ganz deutlich, daß bei den Verteilungsreihen mit unternormaler Dispersion (XI und XII) zu wenig kurze Intervalle

von weniger als 0,04 sec Dauer gezählt wurden, als der Theorie entspricht. Damit steht im Zusammenhange, daß die größeren Intervalle zu häufig sind. Bei übernormaler Dispersion dagegen ist genau das Gegenteil der Fall (Versuchsreihe XIII bis XV), die kurzen Intervalle sind zu häufig gezählt worden.

In Fig. 8 und 9 sind die Verteilungskurven dargestellt. Als Abszissen sind die Zeiten t aufgetragen, als Ordinaten die Werte $\log n_t^\infty$ (n_t^∞ = Prozentzahl der Intervalle, die größer sind als t). Die gefundenen Punkte liegen zwar bei jeder Verteilungsreihe auf geraden Linien, wie die Wahrscheinlichkeitstheorie es verlangt. Doch zielen diese Geraden bei unternormaler Dispersion auf Ordinatenschnittpunkte oberhalb des Punktes log 100 und bei übernormaler Dispersion auf solche unterhalb dieses Punktes. Das stimmt damit überein, daß im ersten Falle zu wenig, im zweiten Falle zu viel Intervalle $<$ 0,04 Sek. aufgetreten sind. Bei normaler Dispersion geht die Gerade in Übereinstimmung mit der Theorie durch den Punkt log 100, wie die Kurve XVI, deren Verteilungsreihe eine nahe normale Dispersion besitzt, zeigt.

Vergleicht man die hier angestellten Versuche mit denen von Zuber, so sieht man, daß im großen und ganzen Übereinstimmung in den Ergebnissen herrscht. Als „Funkenverzögerungszeit" im Sinne Zubers ist hier die Zeit zwischen zwei Zündungen anzusprechen für den Fall, daß die Polarisationserscheinungen nach jeder Zündung von unwesentlicher Dauer sind. Es zeigt sich, daß diese Funkenverzögerung auch hier bei äußerer Ionisation ein reiner Wahrscheinlichkeitsvorgang ist. Eine andere Frage wäre die der Funkenverzögerung ohne äußere Ionisation, auf die offenbar der Dunkeleffekt von großer Bedeutung ist. Von einer weiteren Verfolgung der Frage nach der Funkenverzögerung wurde in dieser Arbeit abgesehen.

Wirksamer Spektralbereich einzelner Entladungszellen. Empfindlichkeit.

Die obere Grenze des lichtelektrisch wirksamen Spektralbereiches war bei den untersuchten Zellen verschieden. Bei den Glimmlampen lag sie bei etwa 380 mμ. Für die Entladungsröhre A wurde als ungefähre Grenze 275 mμ, für die Entladungszelle B 265 mμ gefunden. Eine Zelle nach Art der Entladungszelle B mit Uviolglasgefäß und Eisenelektroden zeigte die Grenze bei 280 mμ. Die Unterschiede sind jedenfalls durch Verschiedenheiten des Elektrodenmaterials bedingt. Untersucht wurde mit einer Quarzquecksilberlampe, deren Licht durch

einen kleinen Monochromator mit Quarzoptik zerlegt wurde, wobei das Spektrum bis auf eine einzige Linie abgeblendet wurde. Beim Vorüberführen des Spektrums vor der Entladungszelle machte sich das Auftreten jeder Linie innerhalb des Wirksamkeitsbereiches durch ziemlich scharfes Einsetzen von Zündungen in der Zelle bemerkbar.

Die kurzwellige Grenzwellenlänge wird natürlich durch das Material des Zellengefäßes bestimmt.

Zur Demonstration der außerordentlichen Lichtempfindlichkeit der Entladungszelle gegen ultraviolette Strahlung mag die Erwähnung dienen, daß selbst eine so schwache Ultraviolettquelle, wie sie die Sparflamme eines Bunsenbrenners darstellt, aus einer Entfernung von zwei Metern in der Entladungszelle *A* eine kräftige Wirkung (etwa eine Zündung pro Sekunde) bewirkte. Eine Normalkerze rief dieselbe Wirkung noch in der Entfernung von fünf Metern hervor. Ein besserer Anhalt für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer solchen Entladungszelle als Photometer läßt sich noch gewinnen, wenn man dieselbe Zelle einmal als Photozelle in der üblichen Weise und dann als Entladungszelle benutzt, und die Mindestenergien, die in beiden Fällen eine noch bequem, d. h. ohne Aufwand extrem empfindlicher Methoden meßbare Wirkung ergeben, miteinander vergleicht. Als bequem meßbare Wirkung sei für den einen Fall ein Photostrom von mindestens 10^{-12} Amp., für den anderen Fall eine mittlere Zündungszahl von mindestens 1 pro Sek. bezeichnet. In der Entladungszelle *B* wurde, wie der Versuch lehrte, ein Photostrom von der Größenordnung 10^{-12} Amp. hervorgebracht durch die Bestrahlung mit einer Quecksilberbogenlampe aus einem Meter Entfernung. Die hierbei benutzte Spannung von 150 Volt war vorher als Höchstspannung des Proportionalitätsbereiches der Zelle festgestellt worden. Als Meßinstrument diente ein Fadenelektrometer nach Elster und Geitel mit 1 μ starkem Faden, der über einen Widerstand von $2{,}8 \cdot 10^9$ Ohm zur Erde abgeleitet war. Die Stromempfindlichkeit dieser Meßanordnung betrug etwa $1{,}4 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skalenteil. Dagegen verursachte dieselbe Bestrahlungslampe in der als Entladungsröhre benutzten Zelle noch aus einer Entfernung von 50 m eine Wirkung von über 10 Zündungen pro Sekunde. Das ergibt für die Wirkung von einer Zündung pro Sekunde, wenn die Absorption in der Luft nicht berücksichtigt wird, einen Abstand der Lampe von etwa 150 m.

Die Mindestenergie (nach der obigen Festsetzung) beträgt also bei Verwendung der Zelle als gewöhnliche Photozelle das rund 20 000fache derjenigen der als Entladungsröhre benutzten Zelle. Dieser gewaltige

Empfindlichkeitsunterschied ist offenbar in der Verschiedenheit der zur Lichtstärkenmessung in beiden Methoden benutzten Vorgänge begründet. Zum Nachweis eines Photoeffektes in der üblichen Weise bedarf es der Summierung sehr vieler, zeitlich schnell aufeinanderfolgender Elementarprozesse. Durch die disruptive Entladung dagegen können einzelne solche Elementarprozesse nachgewiesen und gezählt werden.

Einen weiteren Anhalt für die Lichtempfindlichkeit der Entladungszelle kann folgende Angabe liefern. Untersucht man das Ultravioletttspektrum der Sparflamme eines Bunsenbrenners mittels eines Quarzspektrographen (Modell B der Firma Dr. C. Leiss, Steglitz), so erhält man im Gebiet um 250 mμ erst nach einer Expositionszeit von 30 Minuten (Spaltöffnung $^1/_2$ mm) eine deutliche Schwärzung auf der photographischen Platte. In der an die Stelle der photographischen Platte gebrachten Entladungszelle B (mit 1,5 mm breiter Elektrode) erzeugt die Energie desselben Spektralbereichs eine verhältnismäßig starke, gut meßbare Wirkung (durchschnittlich etwa 2 Zündungen/Sek.).

Zusammenfassend kann auf Grund der bisherigen Versuchsresultate gesagt werden, daß die Entladungszelle als Photometer gegenüber der in der gewöhnlichen Weise benutzten Photozelle zwei bedeutende Vorzüge besitzt: Die bedeutend größere Lichtempfindlichkeit im Ultravioletten und die Möglichkeit, Proportionalität zwischen Lichtstärke und photoelektrischer Wirkung innerhalb eines großen Intensitätsbereiches ohne besonderen Aufwand zu erreichen. Bekanntlich ist, um Proportionalität in einer Photozelle über einen größeren Bereich zu erhalten, die Beobachtung vieler Vorsichtsmaßregeln nötig, was ihren Gebrauch sehr erschwert [1]). — Die Möglichkeit, für die Photometrie im sichtbaren Gebiet als Entladungsröhre eine Photozelle mit Alkalikathode zu verwenden haben bereits die Versuche von Elster und Geitel [2]) ergeben. Jedoch dürfte ihre Verwendung zu diesem Zwecke erst dann von besonderem Wert sein, wenn es gelingt, den in einer solchen Zelle besonders starken Dunkeleffekt zu beseitigen. Hierüber sind Untersuchungen im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine aus disruptiven Zündungen bestehende Entladungsart in Glimmentladungszellen beschrieben, die sich zur photometrischen Untersuchung von Lichtstärken eignet.

---

[1]) Siehe H. Rosenberg, ZS. f. Phys. **7**, 18, 1921; E. Steinke, ebenda **11**, 225, 1922.

[2]) l. c.

2. Es wird nachgewiesen, daß bei unbeeinflußtem Entladungsvorgange zwischen Lichtstärke und der mittleren Zahl pro Zeiteinheit der vom Photoeffekt bewirkten Zündungen Proportionalität besteht.

3. Es werden die Wahrscheinlichkeitsgesetze auf die zeitliche Verteilung der Zündungen angewendet und ihre Gültigkeit bei unbeeinflußtem Entladungsvorgange nachgewiesen.

4. Es werden zwei Methoden zur Erzielung der Löschwirkung in der Entladungsröhre angegeben, die die Darstellung einer ungestörten Zündungsverteilung ermöglichen. Die eine Methode beruht auf der Verwendung eines hohen Vorschaltwiderstandes und der Verunreinigung des Gasinhaltes durch Dampfreste oder geringe Mengen von unedlen Gasen (z. B. Luft, Wasserstoff), die andere auf der Begrenzung des Entladungsstromes durch den Sättigungsstrom einer an Stelle des Vorschaltwiderstandes in den Entladungskreis eingeschalteten Glühkathodenröhre.

5. Es wird gefunden, daß der Dunkeleffekt, der sich bei den ersten Versuchen sehr störend bemerkbar machte, durch die erwähnte Verunreinigung der Gasstrecke fast vollkommen beseitigt werden kann.

6. Es wird an Hand eines Vergleichsversuches auf die bedeutend größere Lichtempfindlichkeit der als Entladungszelle gegenüber der als gewöhnliche Photozelle benutzten Zelle hingewiesen.

Die vorstehende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. v. Baeyer für die Anregung zu dieser Arbeit und die Förderung derselben durch wertvolle Ratschläge meinen verbindlichsten Dank zu sagen. Ferner danke ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, aus deren Mitteln ein Teil der Apparatur beschafft wurde, und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth bei München, die das Edelgasgemisch zur Verfügung stellte, vielmals für diese Unterstützung.

Berlin, Inst. f. Physik der Landw. Hochschule.

Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen.

Von **Karl Becker** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

Die Debye-Scherrer Methode bietet ein relativ einfaches Verfahren zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten. Es wird zu diesem Zweck auf einen Film gleichzeitig das Röntgenogramm der zu untersuchenden Substanz bei Zimmertemperatur und dann das Röntgenogramm derselben Substanz bei einer bestimmten höheren Temperatur auf-

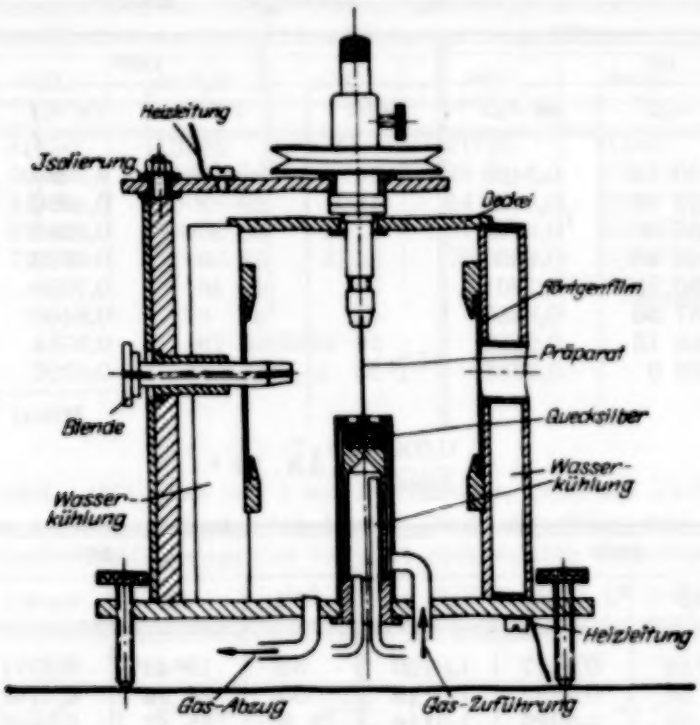


Fig. 1. Röntgenkamera für hohe Temperaturen.

genommen. Aus der Verschiebung der korrespondierenden Gleitwinkel läßt sich dann leicht der lineare Ausdehnungskoeffizient berechnen. Diese Methode hat den Vorteil, bei anisotropen Stoffen den linearen Ausdehnungskoeffizienten nach sämtlichen Achsenrichtungen messen zu können, ganz gleich, ob der Stoff als Einkristall oder als kleinkristallines Pulver vorliegt. Außerdem ist sie noch unabhängig von Fehlern, die durch Schwinden oder Modifikationsänderungen des Präparates entstehen.

In Fig. 1 ist die von uns benutzte Kamera wiedergegeben. Der Mantel der Kamera, welcher eine Wasserkühlung besitzt, ist durch einen Deckel derart abgeschlossen, daß das zu untersuchende Präparat, falls leicht oxydierbar, durch einen Gasstrom von Wasserstoff, Stickstoff oder einem Gemisch von beiden vor dem Zutritt von Luft hinreichend geschützt ist. Das Präparat selbst wird elektrisch geheizt, bzw., wenn es ein Nichtleiter ist, durch eine elektrisch zu heizende Wolframspirale auf die gewünschte

Tabelle 1. **Wolfram.** [Pintschdraht[1]) von 0,3 mm Durchmesser] mit Cu-Strahlung.

Kantenlänge des raumzentrierten Elementarwürfels: $a = 3{,}15$ Å. Die Interferenzen werden durch die quadratische Form $\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0598\,(h^2 + k^2 + l^2)$ ausgedrückt. Die Verschiebung der Gleitwinkel bei der Erwärmung des Wolframs auf die angegebene Temperatur beträgt $\Delta\vartheta/2$.

$$(1 + \beta t) = \frac{a}{a_0} = \frac{\lambda/\sin \vartheta/2}{\lambda/\sin \vartheta_0/2} = \frac{\sin \vartheta_0/2}{\sin \vartheta/2}.$$

18°			1380°			
(hkl)	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
110	20° 14′	0,3458	10′	20° 4′	0,3430	1,0084
200	29 16	0,4889	15	29 1	0,4850	1,0081
211	36 50	0,5995	21	36 29	0,5946	1,0081
220	43 40	0,6905	34	43 6	0,6833	1,0082
310	50 25	0,7701	37	49 48	0,7638	1,0082
222	57 50	0,8465	42	57 8	0,8400	1,0077
321	66 13	0,9151	58	65 15	0,9081	1,0078
400	78 0	0,9781	1° 55	76 5	0,9707	1,0076
					Mittel	1,0080

$$\beta = \frac{0{,}0080}{1368^0} = 5{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

1770°				2200°			
$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
15′	19° 59′	0,3417	1,0120	32′	19° 42′	0,3371	1,0166
22	28 54	0,4832	1,0118	50	28 26	0,4762	1,0166
29	36 21	0,5929	1,0116	1° 3	35 47	0,5846	1,0166
37	43 3	0,6826	1,0116	1 24	42 16	0,6727	1,0165
50	49 35	0,7614	1,0114	1 49	48 36	0,7502	1,0165
1° 2	56 48	0,8368	1,0117	2 16	55 34	0,8248	1,0164
1 26	64 47	0,9049	1,0113	3 8	63 5	0,8916	1,0163
2 46	75 14	0,9670	1,0115	5 38	72 22	0,9530	1,0162
		Mittel	1,0116			Mittel	1,0165

$$\beta = \frac{0{,}0116}{1752^0} = 6{,}6 \cdot 10^{-6} \qquad \beta = \frac{0{,}0165}{2182^0} = 7{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

[1]) W-Einkristall mit 2 bis 2,5 Proz. ThO_2.

Temperatur gebracht. Das untere Ende des Präparates taucht in einen Quecksilbernapf, welcher ebenfalls mit Wasser gekühlt ist.

Durch Messung der Differenz der Gleitwinkel der warmen und kalten Substanz wird eine relativ hohe Genauigkeit erzielt, da wir in diesem Falle unabhängig von Verzerrungen des Films sind. Da in unserer Kamera 1^0 etwa 1,5 mm entspricht, haben wir bei höheren Ordnungen in allen Fällen eine Differenz von mehr als 1 mm auszumessen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt bei elektrisch leitenden Substanzen 8 Proz., bei elektrisch nicht leitenden Substanzen 15 Proz. Die Temperatur wurde in allen Fällen mikropyrometrisch gemessen.

Tabelle 2.

Silicium. (Stäbchen von 1 mm Durchmesser) mit Cr-Strahlung.

$a = 5{,}41$ Å (Diamantstruktur) $\quad \sin^2 \vartheta/2 = 0{,}04475\ (h^2 + k^2 + l^2)$.

	18°		950°			
(hkl)	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
111	21° 30′	0,3665	5′	21° 25′	0,3651	1,0039
220	36 40	0,5972	9	36 31	0,5951	1,0035
311	44 25	0,7000	10	44 15	0,6977	1,0033
400	57 40	0,8450	17	57 23	0,8423	1,0032
420	71 0	0,9455	31	70 29	0,9425	1,0032
					Mittel	1,0034

$$\beta = \frac{0{,}0034}{932^0} = 3{,}55 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 3.

Carborund. (Stäbchen von 1 mm Durchmesser, gelb) mit Fe-Strahlung.
Der von uns untersuchte Carborund besitzt Diamantstruktur und entspricht der vierten Modifikation des von Ott untersuchten Carborunds.

$a = 4{,}30$ Å $\quad \sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0505\ (h^2 + k^2 + l^2)$.

	18°		1200°			
(hkl)	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
111	20° 50′	0,3881	12′	22° 38′	0,3850	1,0080
200	26 48	0,4509	13	26 35	0,4474	1,0078
220	39 30	0,6361	21	39 09	0,6313	1,0076
311	48 10	0,7451	28	47 42	0,7396	1,0074
222	51 16	0,7800	32	50 44	0,7742	1,0075
400	64 10	0,9001	1° 51	76 41	0,9731	1,0071
331	78 32	0,9800	51	63 19	0,8935	1,0074
					Mittel	1,0075

$$\beta = \frac{0{,}0075}{1182^0} = 6{,}25 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 4.

Zirkonoxyd (gepreßtes und gesintertes Stäbchen von 1 mm Durchmesser) mit Cu-Strahlung.

Dieses ZrO_2 zeigt Flußspattypus. Eine Modifikationsänderung wurde bis zu 1350° nicht festgestellt.

$a = 5{,}07$ Å $\quad \sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0230\ (h^2 + k^2 + l^2)$.

18°			1350°			
(hkl)	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
111	15° 15′	0,2630	7′	15° 8′	0,2612	1,0069
200	17 40	0,3035	8	17 32	0,3014	1,0070
220	25 20	0,4279	10	25 10	0,4253	1,0061
311	30 10	0,5025	11	29 59	0,4997	1,0056
222	31 45	0,5262	13	31 32	0,5230	1,0061
400	37 20	0,6065	15	37 5	0,6030	1,0058
331	41 25	0,6615	18	41 7	0,6577	1,0057
420	42 40	0,6777	20	42 20	0,6734	1,0063
422	48 0	0,7431	23	47 37	0,7387	1,0059
333, 511	52 10	0,7898	27	51 47	0,7852	1,0058
440	59 5	0,8579	34	58 31	0,8527	1,0061
531	64 10	0,9001	43	63 27	0,8945	1,0063
442	65 50	0,9124	44	65 6	0,9070	1,0060
					Mittel	1,0061

$$\beta = \frac{0{,}0061}{1332^0} = 4{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 5.

Nernstmasse, 85 Proz. ZrO_2 + 15 Proz. Yttererden (Stäbchen von 1 mm Durchmesser) mit Cu-Strahlung.

Nernstmasse ist als Mischkristall der Yttererden mit dem ZrO_2 aufzufassen, wobei der Mischkristall die kubische Struktur (Flußspattypus) des ZrO_2 besitzt.

$a = 5{,}03$ Å $\quad \sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0235\ (h^2 + k^2 + l^2)$.

18°			1940°			
(hkl)	$\vartheta_0/2$	$\sin \vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$(1 + \beta t)$
111	15° 21′	0,2648	22′	14° 59′	0,2584	1,0247
200	17 50	0,3062	25	17 25	0,2993	1,0231
220	25 40	0,4351	33	25 7	0,4244	1,0205
311	30 30	0,5075	42	29 48	0,4971	1,0209
222	32 1	0,5301	43	31 18	0,5195	1,0204
400	36 55	0,6130	49	36 4	0,6028	1,0186
331	41 50	0,6670	59	40 51	0,6541	1,0197
420	43 10	0,6741	1° 8	42 2	0,6704	1,0204
422	48 36	0,7501	1 17	47 19	0,7351	1,0204
343, 511	52 46	0,7961	1 27	51 17	0,7802	1,0203
440	60 0	0,8660	1 58	58 2	0,8483	1,0209
531	63 25	0,8942	2 13	61 12	0,8865	1,0203
442	67 0	0,9205	2 33	64 27	0,9021	1,0204
					Mittel	1,0208

$$\beta = \frac{0{,}0208}{1922^0} = 10{,}7 \cdot 10^{-6}.$$

Zusammenfassung.

Es wurde röntgenographisch der Wärmeausdehnungskoeffizient von folgenden kubisch kristallisierenden Substanzen bestimmt:

Substanz	Gittertypus	Temperaturgebiet	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient
W	Kubisch raumzentriert	18—2200° C	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$
W	„ „	18—1750	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$
W	„ „	18—1380	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$
ZrO_2	Flußspattypus	18—1300	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$
Nernstmasse . .	„	18—2000	$10{,}7 \cdot 10^{-6}$
Si	Diamanttypus	18— 950	$3{,}55 \cdot 10^{-6}$
SiC	„	18—1200	$6{,}25 \cdot 10^{-6}$

Diese Arbeit wurde auf Anregung und Veranlassung von Herrn Direktor Dr. Skaupy in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern) Berlin O 17, ausgeführt.

Das mikromagnetische Feld.

Von **F. Ehrenhaft** und **E. Wasser** in Wien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1926.)

Es werden die Bewegungsvorgänge eines Materieteilchens der Größenordnung 10^{-5} cm im magnetischen Felde beschrieben. Hierzu werden die Platten eines Ehrenhaftschen Kondensators als Pole eines starken Elektromagneten ausgebaut, so daß in demselben auch ein um die vertikale zentrale Achse des Kondensators rotationssymmetrisches, inhomogenes Magnetfeld wirksam gemacht werden kann. — An den im Dunkelfeldbild zur Beobachtung gelangenden mikroskopischen und submikroskopischen para- bzw. diamagnetischen Probekörpern läßt sich feststellen, daß die fundamentalen von Faraday beschriebenen magnetischen Erscheinungen auch noch in dieser Größenordnung erhalten bleiben. Es gelingt, mit einem derartigen Probekörper (Tröpfchen einer $FeCl_3$-Lösung bekannter Konzentration als Eichsubstanz) durch Beobachtung seines Bewegungszustandes die Stärke des magnetischen Feldes sowie des remanenten magnetischen Feldes als Funktion des Ortes auszumessen. Unter Beziehung auf diesen Probekörper lassen sich die Massensuszeptibilitäten beliebiger anderer Probekörper bestimmen. Die Versuche wurden bisher an Probekörpern von Se und Ag ausgeführt, für welche sich normale Massensuszeptibilitäten ergeben.

§ 1. Einleitung. Im folgenden sollen die Bewegungsvorgänge eines möglichst kleinen Materieteilchens im magnetischen Felde benutzt werden, um einesteils die magnetischen Eigenschaften des Feldes selbst, andernteils die Eigenschaften des Teilchens (Probekörpers) zu untersuchen. Je kleiner der Probekörper gegen die Dimensionen der das magnetische Feld erzeugenden Massen ist, desto präzisere Resultate lassen sich erwarten; denn in diesem Falle stört das Feld des Probekörpers das auszumessende Feld nicht. Es wird ein leichtes sein, einen kleinen Magneten (Pk.) der Größenordnung 10^{-5} cm zu untersuchen [1]).

Anderseits wollen wir aus dem Bewegungszustand des Probekörpers in einem bekannten oder bereits ausgemessenen Felde auf die magnetischen Eigenschaften des Pk. und seine Beschaffenheit schließen, damit seine Identität in der Gruppe der Elemente feststellen und daraus späterhin Rückschlüsse auf seine Dichte ziehen. Dabei werden auch die magnetischen Konstanten desselben leicht meßbar werden.

Die ganze nacherörterte Methode, die im folgenden zunächst auf einzelne kleine kolloidale Probekörper in Gasen angewendet wird, ist, was den magnetischen Teil anlangt, für ein in einer Flüssigkeit suspendiertes Teilchen genau so zu behandeln, da ein der Elektrolyse bzw. Elektro-

[1]) Vgl. vorläufige Mitteilung Sur l'observation et la mesure des plus petits aimants isolés, Note de M. Felix Ehrenhaft: C. R. **182**, 1138, 10. Mai, 1926.

phorese entsprechendes Analogon, eine Magnetolyse oder Magnetophorese, wenigstens bisher, nicht bekannt ist und in der Hauptsache die Elektrolyse bzw. die Elektrophorese die Untersuchung einzelner Probekörper im elektrischen Felde in Flüssigkeiten bisher hinderten.

Setzt man für das Vakuum mit Michael Faraday (1848) die Suszeptibilität $k = 0$ und bezeichnet man einen schwach magnetischen Stoff mit ihm als paramagnetisch, wenn $k > 0$, als diamagnetisch, wenn $k < 0$, dann beträgt die Energie E eines sehr kleinen Körpers vom Volumen V im magnetischen Felde $E = \frac{1}{2} k V \mathfrak{H}^2$; somit wirkt auf einen kleinen para- oder diamagnetischen Körper vom Volumen V im Felde $\mathfrak{H}$ in der Richtung x eine ponderomotorische Kraft $kV\mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{H}}{dx}$. Im homogenen Magnetfeld verschwindet diese Kraft, im inhomogenen Felde wird ein paramagnetischer Körper nach Stellen größerer, ein diamagnetischer Körper nach Stellen kleinerer Feldstärke getrieben.

Wir wollen nun möglichst kleine Probekörper in der angedeuteten Weise untersuchen und konstruieren hierzu das geeignete magnetische Feld.

§ 2. Der Mikromagnet. Zu diesem Zwecke werden die kreisförmigen Platten eines Ehrenhaftschen Kondensators vom Durchmesser 9 mm als Pole eines starken Elektromagneten ausgebaut. Die obere Platte mit dem sogenannten Ringschnitt besteht aus einem Hohlzylinder aus weichem Eisen [1]) von 9 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser. In diesen ist, elektrisch isoliert, ein Vollzylinder desselben Eisens von 1 mm Durchmesser eingelassen. Diese Eisenzylinder können auf verschiedenes elektrisches Potential gebracht werden. Die untere Platte endigt in einem eisernen, 2 mm dicken Stift, der an seinem Ende konisch verjüngt ist und eine kreisförmige Basisfläche von 1 mm Durchmesser trägt. Der Stift ist von einem Messingmantel von 9 mm Durchmesser umgeben, so daß dessen Basisfläche mit der des Stiftes in einer horizontalen Ebene liegt (vgl. Fig. 1).

Zwischen der Spitze des Stiftes und der oberen Platte des Kondensators, die einander bis auf 1,8 mm genähert werden, entsteht ein starkes inhomogenes Magnetfeld, dessen Symmetrieachse parallel zur Richtung der Schwerkraft orientiert ist. Die beschriebenen Kondensatorplatten gehen in zwei Eisenkerne (12 mm dick, 190 mm lang) über; um diese ist je eine Spule aus 14 Lagen eines 2 mm dicken seideisolierten Kupfer-

[1]) Für den Mikromagneten wurde Martineisen der österreichischen Brown Boveri Werke verwendet, das Herr Direktor Ing. Jiretz in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

drahtes gewickelt. Durch eine Akkumulatorenbatterie von 120 Volt Spannung und sehr großer Kapazität konnten die Spulen mit einer jeweils ganz konstanten Stromstärke beschickt werden. Die Zahl der Amperewindungen pro Zentimeter betrug 1080; die Eisenkerne der beiden Spulen wurden durch ein Eisenjoch, das von den Kernen durch Glimmerplättchen elektrisch isoliert war, geschlossen. Auf diese Weise war die Isolierung der Kondensatorplatten, um dieselben auf bekannte Art auch als elektrischen Kondensator benutzen zu können, gesichert. Vier Kühlungen, gespeist mit fließendem Wasser, je zwei zu jeder Seite der Kerne, sorgten für genügende Wärmeabfuhr und konstante Temperatur.

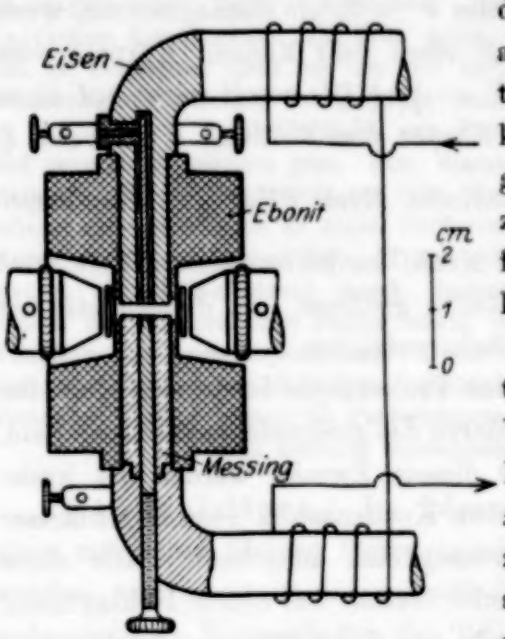


Fig. 1.

Durch Einschalten des elektrischen Stromes entstehen in der Vertikalen zwei entgegengesetzte Magnetpole, die in der zentralen x-Achse liegen; es entsteht also zwischen den Platten des Ehrenhaftschen elektrischen Kondensators ein um die vertikale x-Achse rotationssymmetrisches inhomogenes Magnetfeld. Der Kondensator wird, wie üblich, von einer der beiden Seiten durchleuchtet; senkrecht zur Beleuchtungsrichtung werden die mikroskopischen oder submikroskopischen Magnete mit dem Mikroskop beobachtet [1]).

§ 3. Der Probekörper im magnetischen Felde. Die Geschwindigkeit v eines Pk. im reibenden Medium wird unter dem Einfluß einer konstanten Kraft $\mathfrak{P}$ bekanntlich derselben proportional. In der so folgenden Beziehung $v = \mathfrak{P} B$ bedeutet B die Beweglichkeit des Pk. Wenn $\mathfrak{P}$ eine Funktion des Ortes ist, so ändert sich die Geschwindigkeit des Probekörpers proportional der Änderung der Kraft. Im nachfolgenden wird die Messung der Geschwindigkeit nur über so kleine Bereiche erstreckt werden, daß in diesen die Kraft $\overline{\mathfrak{P}}$ als konstant und somit der Geschwindigkeit $\bar{v}$ proportional angesehen werden kann.

Wird die Richtung des magnetischen Feldes in die Richtung der Schwerkraft orientiert und erlangt der Pk. unter der Einwirkung der

[1]) Der Mikromagnet wurde vom Mechaniker des III. physikalischen Instituts Franz Schreiber erzeugt.

Schwerkraft und der magnetischen Kraft im reibenden Medium eine Geschwindigkeit $\bar{v}_m$, so ist

$$m g \pm k V \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} = \frac{\bar{v}_m}{B} . \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\bar{v}_m$ und $\mathfrak{H}$ bzw. $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ die Geschwindigkeit und die Kraft bzw. deren Gradienten in einem praktisch sehr kleinen Bereich, in welchem die erste noch als gleichförmig angesehen werden kann. Das positive oder negative Vorzeichen gilt für para- bzw. diamagnetische Körper. Da in unserem Falle der Gradient des Feldes in der zentralen x-Achse mit der Schwerkraft gleichgerichtet ist, wirkt das magnetische Feld an paramagnetischen Körpern im Sinne der Schwere, an diamagnetischen dieser entgegen. Die Gleichung (1) tritt als dritte unabhängige Gleichung neben die beiden wohlbekannten Beziehungen für die Bewegung solcher Probekörper. Im Schwerefeld allein, in welchem diese die konstante Fallgeschwindigkeit v_f annehmen, gilt bekanntlich:

$$m g = \frac{v_f}{B} \tag{2}$$

Ferner beschreibt die Gleichung:

$$e \mathfrak{E} - m g = \frac{v_e}{B} \tag{3}$$

die Bewegung eines mit der Ladung e geladenen Magneten im elektrischen Felde $\mathfrak{E}$. In (1) ist außer den schon in (2) und (3) vorkommenden Größen die Suszeptibilität k als neue Materialkonstante eingetreten.

Es wird im folgenden gezeigt werden, daß sich durch Heranziehen einer Vergleichssubstanz ganz bestimmte Aussagen sowohl über k wie über die Dichte σ der Probekörper machen lassen.

§ 4. Qualitative Vorversuche. Um sich über das magnetische Feld ein beiläufiges Bild zu schaffen, wurden zunächst qualitative Versuche an mehreren para- und diamagnetischen Probekörpern ausgeführt. Von den ersteren wurden im elektrischen Lichtbogen erzeugte Fe-, Ni-, Pt-Teilchen, sowie zerstäubte Tröpfchen einer konzentrierten wässerigen Lösung von $FeCl_3$ beobachtet. Von den letzteren kamen Se-, Te-, Au-, Ag- und Bi-Probekörper zur Untersuchung. Die beiden erstgenannten Substanzen wurden in einem Kugelrohr erhitzt, die anderen im elektrischen Lichtbogen verdampft. Die vorläufigen Versuche bestätigten die Fundamentalversuche von Faraday bis zu diesen submikroskopischen Größen der Magnete. Die Probekörper der im molaren Zustande paramagnetischen Substanzen vergrößerten beim Einschalten des magnetischen Feldes ihre

gleichförmige Fallgeschwindigkeit, dagegen nahm die Geschwindigkeit der diamagnetischen Probekörper allmählich ab. Bei stark diamagnetischen Probekörpern, wie z. B. bei Bi gelang es sogar die Probekörper in einem gewissen Intervall auszuschweben. In einem weiteren, der Spitze näher liegenden Intervall kehrte sich die Richtung der Bewegung um. Der Probekörper stieg unter dem Einfluß der magnetischen Kraft bis zu jenem Punkte des Feldes, wo die magnetische Kraft der Schwere gerade gleich war. Bei den anderen Pk., deren Suszeptibilität wesentlich kleiner ist als die des Bi, reichte das zur Verfügung stehende Feld nicht aus, um die Pk. der Schwerkraft entgegen zu heben.

Diese einleitenden Versuche wurden überdies benutzt, um das magnetische Feld durch Horizontalstellen der Platten möglichst symmetrisch um die Vertikalachse zu orientieren. Bekanntlich dient hierzu der Pk. selbst als verläßlichste Sonde des Feldes. Wird nämlich ein derartiger Probekörper in seiner Einstellebene scharf abgebildet und läßt man ihn dann unter dem Einfluß einer Kraft steigen oder fallen, so offenbart sich die geringste Neigung dieser Kraft gegen die Vertikale sofort durch allmähliches Unschärferwerden des Bildes des Pk. bis zu seinem vollständigen Verschwinden aus der Bildebene des Mikroskops. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Versuches und Nachstellen der entsprechenden Schrauben am Support gelingt es, ein vollkommen axialsymmetrisches, vertikales, magnetisches Feld zu erreichen. Auch das elektrische Feld wird auf diesem Wege in die Vertikalrichtung orientiert.

§ 5. Ausmessung des mikromagnetischen Feldes. Um die Messung des inhomogenen Magnetfeldes vornehmen zu können, mußte zuerst seine geometrische Konfiguration fixiert werden. Die Beobachtung erfolgte mit einem Objektiv von der numerischen Apertur 0,34, äquivalenter Brennweite 18,5 mm in Verbindung mit einem Huygens-Okular 4. Demzufolge hatten wir es mit einer etwa 95fachen Vergrößerung zu tun. Diese Kombination von Okular und Objektiv ergibt ein Gesichtsfeld von etwa 2 mm Durchmesser, so daß also die beiden Platten (Abstand 1,8 mm) sich eben noch darin befanden. Durch ein in das Okular eingelegtes Raster mit äquidistanten Strichen wurde der Raum zwischen den Polen in gleich große Intervalle $9 \cdot 10^{-3}$ cm geteilt. Daraus wurde für die Messung bloß der mittlere Teil des Okularrasters in der Gesamtlänge 1,08 mm entnommen. Dieser mittlere Teil im Gesichtsfelde des Okulars enthielt zwölf Intervalle. Gemessen wurde jedoch jeweils über je zwei Intervalle zusammen, da es sich herausstellte, daß schon in diesem Bereiche die Geschwindigkeit unter dem Einfluß des magnetischen Feldes

eine genügend gleichförmige ist. Der Meßbereich erstreckte sich somit über sechs Doppelintervalle zu je $18 . 10^{-3}$ cm Länge und betrug fast zwei Drittel des Raumes zwischen den Polen (siehe Fig. 2).

Als Eichsubstanz diente eine wässerige 3,01 proz. Lösung von $FeCl_3$. Die Konzentration mußte möglichst gering gehalten werden, damit die Suszeptibilität nicht zu hoch ausfiel. Denn erstens würden in diesem Falle die Geschwindigkeiten im Magnetfelde sehr groß und unbequem meßbar werden und zweitens wird durch die kleine Suszeptibilität der Vergleich mit diamagnetischen Körpern, die in der Mehrzahl sehr kleine Suszeptibilität aufweisen, ermöglicht.

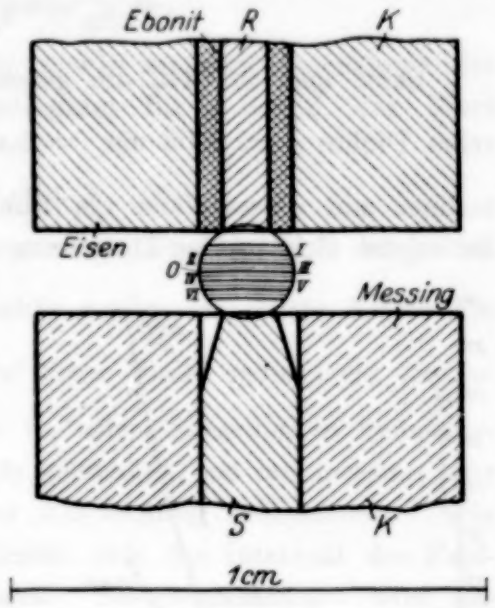


Fig. 2.

Die Suszeptibilität der Eisenchloridlösung wurde durch einige Parallelmessungen an einem großen Magneten nach der Auftriebsmethode relativ zu Wasser bestimmt. Unter Voraussetzung des Wertes $-0{,}77 . 10^{-6}$ für das k des Wassers ergab sich für k der 3,01 proz. $FeCl_3$-Lösung der Wert $1{,}14 . 10^{-6}$.

Die Lösung wurde mechanisch zerstäubt und die eingelassenen Pk. den nachfolgenden Messungen unterzogen. Jeder Pk. wird zunächt bei ausgeschaltetem Magnetfeld in jedem der sechs Bereiche mehrere Male fallen gelassen und durch das elektrische Feld sodann wieder in die Höhe gezogen. Nachdem in jedem Intervall je zehn Fall- und Steigzeiten gemessen wurden, wurden nun beim eingeschalteten Magnetfelde in jedem der sechs Intervalle je zehn Fallzeiten gemessen [1]).

Für die Bewegung im Magnetfeld gilt nach (1) die Beziehung:

$$m g + k V \overline{\mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \frac{\bar{v}_m}{B},$$

für die Bewegung im Schwerefeld allein die Gleichung:

$$m g = V \sigma g = \frac{v_f}{B},$$

[1]) Z. B. sind die Fallzeiten im magnetischen Felde eines Tröpfchens von $FeCl_3$ im Intervall V: 2,10, 1,92, 2,28, 2,22, 2,12, 2,18, 2,26, 1,96, 1,98, 1,96 sec; im Mittel: 2,10 sec. Die Mittel der Fallzeiten in den nacheinander folgenden Intervallen sind für das obige Tröpfchen: 5,22, 4,30, 3,58, 2,68, 2,10, 1,56 sec.

wobei V das Volumen des Pk. bedeutet. Daraus folgt

$$1 + \frac{k}{\sigma g}\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \frac{\bar{v}_m}{v_f}. \tag{4}$$

Somit ergibt sich für jedes Intervall das mittlere Produkt der magnetischen Feldstärke in deren Gradienten zu

$$\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = \left(\frac{\bar{v}_m}{v_f} - 1\right)\frac{\sigma g}{k}. \tag{4a}$$

Setzt man in (4a) die gemessene Suszeptibilität k von $FeCl_3$ und seine Dichte $\sigma = 1{,}03$ ein, so kann man für jedes Intervall $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ berechnen und dieses dann als Funktion des Ortes graphisch auftragen. Es ergibt sich so das Diagramm der Fig. 3. Als Abszisse ist hier die Intervallänge x in 10^{-3} cm, als Ordinate $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ in 10^8 abs. Einheiten bzw. $\bar{\mathfrak{H}}$ in 10^3 Gauß und $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ in 10^5 abs. Einheiten aufgetragen. Die eingezeichneten Kreise entsprechen den direkt gemessenen Werten von $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ in den nacheinander folgenden sechs Intervallen. Da diese wie aus der Fig. 3 ersichtlich, einen parabelähnlichen Verlauf nehmen, wurde versucht, durch die gemessenen Punkte eine Parabel zu legen, um die $\bar{\mathfrak{H}}$-Werte, die sich durch Integration ergeben, bequemer berechnen zu können. Die kubische Parabel, die durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungsdaten berechnet wurde, schmiegt sich in der Tat den beobachteten Werten sehr gut an. Die Abweichungen liegen durchwegs im Bereich der Beobachtungsfehler und betragen im Mittel etwa 1,5 Proz.

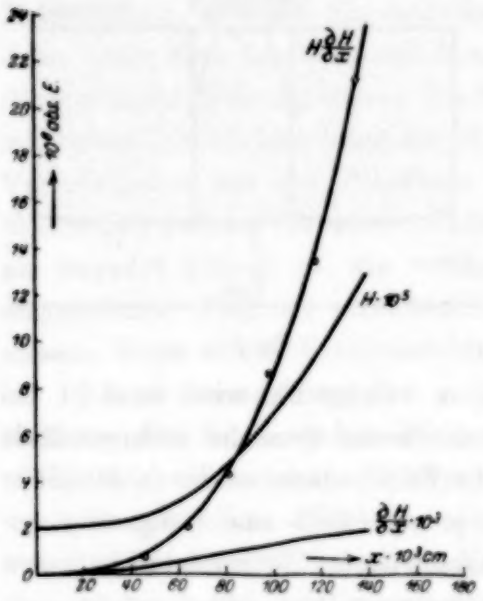


Fig. 3.

Das Produkt $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ läßt sich also in der Form

$$\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = f(x)$$

schreiben, wobei $f(x) = a x^3$ ist. Für die Konstante ergab sich der Wert $a = 0{,}856 \cdot 10^{12}$.

Die Gleichung

$$\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} = 0{,}856 \cdot 10^{12} x^3$$

läßt sich leicht integrieren. So folgt die magnetische Feldstärke in Abhängigkeit vom Orte zu:

$$\overline{\mathfrak{H}} = (0{,}428 \cdot 10^{12} x^4 + c)^{1/2}.$$

Aus der Anzahl der Amperewindungen, sowie aus den Dimensionen des Magneten ergab sich als Anfangsbedingung für $c = \overline{\mathfrak{H}_0^2}$ der Wert $\sim 4 \cdot 10^6$ abs. E. Somit ist:

$$\overline{\mathfrak{H}} = (0{,}428 \cdot 10^{12} x^4 + 4 \cdot 10^6)^{1/2}.$$

Diese Kurve ist ebenfalls in Fig. 3 abgebildet. Der Quotient der beiden Ordinaten $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ und $\overline{\mathfrak{H}}$ in jedem Punkte ergibt die dritte Kurve des Diagramms, den Gradienten $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$. Auf diese Weise gelingt es, die Beschaffenheit des magnetischen Feldes in allen Einzelheiten kennenzulernen; man hat so eine neue Methode gewonnen, um inhomogene, sehr starke magnetische Felder von kleiner Ausdehnung auszumessen. Wie man der Fig. 3 entnehmen kann, erstreckt sich das Intervall der Feldstärken von etwa 2000 bis 13000 Gauß. Selbstverständlich wird das Feld in unmittelbarer Nähe der Spitze noch wesentlich höher und dürfte 20000 Gauß übersteigen.

§ 6. Die Verwendung des mikromagnetischen Feldes zur Bestimmung der magnetischen Konstanten kleiner Pk. Nachdem die Feldverhältnisse genau bekannt sind, kann man die Messungen an anderen para- oder diamagnetischen Substanzen vornehmen, um deren Suszeptibilitäten und aus diesen sodann deren Dichten zu bestimmen. Im folgenden seien zunächst die Ergebnisse dieser Untersuchungen an einigen Se- und Ag-Pk. angegeben. Als erste Substanz wurde Selen gewählt, weil erstens die richtige Dichte der Se-Pk. durch das nach dem Evakuierungsverfahren ermittelte Widerstandsgesetz bereits erwiesen ist und wir dadurch einen Maßstab für die Genauigkeit unserer Methode erlangen können; zweitens aber wegen seiner sehr geringen Suszeptibilität, wodurch wir die Grenzen des Meßbereichs unseres magnetischen Feldes bestimmen können.

Der Meßvorgang ist hier derselbe wie der bereits beim $FeCl_3$ beschriebene; sind v_{m_0} und v_{f_0} die Geschwindigkeiten eines Tröpfchens von

$FeCl_3$ im Magnetfeld und im Schwerefeld in einem bestimmten Intervall, ferner $\bar{r}_{m_1}$ und r_{f_1} dieselben Größen für einen Se-Pk. in demselben Intervall, so erhalten wir nach (4a) die zwei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{k_0}{\sigma_0 g}\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} &= \left(\frac{\overline{v_{m_0}}}{r_{f_0}} - 1\right), \\ \frac{k_1}{\sigma_1 g}\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}} &= \left(\frac{\overline{v_{m_1}}}{r_{f_1}} - 1\right). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Aus diesen folgt, da $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ unter der oben gemachten Voraussetzung in beiden Fällen denselben Wert hat, die Beziehung

$$\frac{k_0}{\sigma_0} : \frac{k_1}{\sigma_1} = \left(\frac{\overline{r_{m_0}}}{v_{f_0}} - 1\right) : \left(\frac{\overline{v_{m_1}}}{v_{f_1}} - 1\right)$$

oder

$$\left.\frac{k_1}{\sigma_1} = \frac{k_0}{\sigma_0}\,\frac{\left(\frac{\overline{r_{m_1}}}{v_{f_1}} - 1\right)}{\left(\frac{\overline{v_{m_0}}}{v_{f_0}} - 1\right)}.\right\} \tag{6}$$

So läßt sich also der Quotient $\frac{k_1}{\sigma_1}$, die sogenannte „Massensuszeptibilität", für verschiedene Substanzen lediglich aus Geschwindigkeitsmessungen bestimmen, wenn man ein für allemal eine gut bekannte Eichsubstanz zugrunde legt. Der Vorteil der Methode besteht überdies darin, daß man nach jeder durchgeführten Messung das Feld sofort mit der Eichsubstanz wieder nachkontrollieren kann, was im vorliegenden Falle stets geschah. Dabei wurde nicht nur darauf geachtet, daß die den Elektromagneten erregende Stromstärke möglichst konstant blieb und die Messungen immer an derselben Stelle in der x-Richtung vor sich gingen, sondern es wurde auch die Mittellinie des Gesichtsfeldes möglichst eingehalten. Die Abweichungen von derselben, zum Beispiel infolge der Brownschen Bewegung, durften nicht mehr als höchstens 0,2 mm betragen. Somit war Gewähr dafür geleistet, daß das Produkt $\overline{\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ während der Messungen tatsächlich nur an ein und derselben Stelle in Betracht gezogen wurde.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. In der 1. und 2. Kolonne sind die Quotienten $\frac{v_m}{r_f}$ für die betreffende Substanz und für Eisenchloridlösung immer in ent-

sprechenden Intervallen angegeben. In der 3. Kolonne stehen die Massensuszeptibilitäten für Silber bzw. für Selen, in der 4. die Dichten, die aus den Massensuszeptibilitäten unter Voraussetzung der molaren Volumsuszeptibilität berechnet wurden. Die Massensuszeptibilitäten stimmen mit der Massensuszeptibilität des molaren Materials sehr gut überein. Insbesondere zeigen die Mittelwerte der $\frac{k_r}{\sigma}$, daß es sich sowohl beim Se wie beim Ag um die betreffende Substanz handelt.

	Pk.	(r_m/r_f) Ag	(r_m/r_f) $FeCl_3$	$(k_r/\sigma) \cdot 10^6$	σ. Ag
Silber	Vom 15. Juli 1926 . .	0,723	2,519	— 0,20	10,40
	„ 16. „ „ a) .	0,907	1,966	— 0,22	9,48
	„ 16. „ „ b) .	0,910	1,966	— 0,21	9,80
	„ 17. „ „ . .	0,697	2,519	— 0,22	9,51
	„ 20. „ „ a) .	0,615	3,392	— 0,18	11,78
	„ 20. „ „ b) .	0,566	3,392	— 0,20	10,45
			Mittel	$-\overline{0,20}$	10,24

	Pk.	(r_m/r_f) Se	(r_m/r_f) $FeCl_3$	$(k_r/\sigma) \cdot 10^6$	σ. Se
Selen	Vom 31. Mai 1926 . .	0,807	2,752	— 0,12	4,10
	„ 5. Juni „ . .	0,913	1,669	— 0,14	3,47
	„ 18. „ „ . .	0,835	2,752	— 0,10	4,79
	„ 24. „ „ . .	0,579	4,980	— 0,12	4,14
			Mittel	$-\overline{0,12}$	4,12 [1]

Es sei noch bemerkt, daß es sich hier bekanntlich um verdampftes rotes Selen handelt, dessen Massensuszeptibilität im molaren Zustande den Wert $-0{,}117 \cdot 10^{-6}$ hat, also mit unserem Werte genau übereinstimmt. Ebenso liegt der von uns bestimmte Wert für $\frac{k_r}{\sigma} = -0{,}20 \cdot 10^{-6}$ für Ag in den Grenzen $-0{,}19 \cdot 10^{-6}$ bis $-0{,}22 \cdot 10^{-6}$, die von mehreren Forschern für die Massensuszeptibilität des Ag für Temperaturen zwischen 18 und 1100° angegeben werden. Dementsprechend sind auch die Dichten unserer Pk. bis auf einige Prozent, die innerhalb der Beobachtungsfehler

[1]) Die hier berechneten Dichten wurden nur des übersichtlicheren Vergleichs halber angeführt, denn die zu ihrer Berechnung gemachte Voraussetzung einer normalen Volumsuszeptibilität ist an sich natürlich identisch mit der Annahme, daß die Pk. die normale Dichte haben. Die Berechtigung dieser Voraussetzung ergibt sich aber nachträglich daraus, daß, wie sich aus dem Widerstandsgesetz ergibt, die Selenpartikeln tatsächlich die normale Dichte haben. Für Ag sind die diesbezüglichen Versuche am hiesigen Institut noch im Gang.

liegen, den normalen Dichten des Se und Ag gleich; sie ergaben sich hier im Mittelwerte zu 4,12 bzw. 10,24. Die molaren Dichten des Se bzw. Ag betragen bekanntlich 4,26 bzw. 10,5.

§ 7. Das remanente Feld. Schaltet man die erregende Stromstärke aus, so verbleibt natürlich ein remanentes Feld. Dieses Feld könnte alle jene Messungen stören, welche ohne erregenden Magnetstrom ausgeführt werden müssen. Im nachfolgenden wird der Weg zur Ausmessung des remanenten Feldes gezeigt und gleichzeitig dargelegt, wie man allfällige Störungen durch dieses Feld leicht beheben kann. Nach einer längeren Messungsreihe zeigte es sich, daß die freien Fallgeschwindigkeiten, also die Fallgeschwindigkeiten ohne Wirksamkeit des elektromagnetischen Feldes, der $FeCl_3$-Tröpfchen, die als Eichsubstanz verwendet wurden, in den aufeinanderfolgenden Intervallen der Meßstrecke immer größer wurden, und zwar in viel kleinerem Maße, als wenn das elektromagnetische Feld eingeschaltet war. Dieselbe Erscheinung trat dann auch bei anderen Pk., jedoch immer dem Vorzeichen ihrer Suszeptibilität entsprechend zutage. So nahm z. B. bei diamagnetischen Pk. die freie Fallgeschwindigkeit ab. Es ist klar, daß diese Erscheinung vom remanenten Magnetismus herrührte, der ziemlich groß sein mußte, wenn er die freie Fallbewegung merklich stören konnte. Nun wirkt aber der remanente Magnetismus genau so wie ein inhomogenes Magnetfeld von kleinerer Feldstärke; seine Wirkung muß von der Platte zur Spitze zunehmen. Nun beweist aber bereits die Fig. 3, daß die Größe $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ bei voll eingeschaltetem Elektromagneten im Intervalle I verhältnismäßig sehr klein ist und die freie Fallgeschwindigkeit kaum merklich ändert; um so mehr wird dies beim remanenten Magnetismus der Fall sein. In der Tat zeigen die Messungen der freien Fallgeschwindigkeiten, die speziell für diesen Zweck noch in einem der Platte näher liegenden Intervall als I durchgeführt wurden, daß diese in den beiden gemessenen Intervallen genau gleich waren, also ist schon im Intervall I die Wirkung des remanenten Magnetismus nicht mehr bemerkbar. Dementsprechend wurde für den freien ungestörten Fall die Fallgeschwindigkeit im Intervall I als maßgebend angesehen.

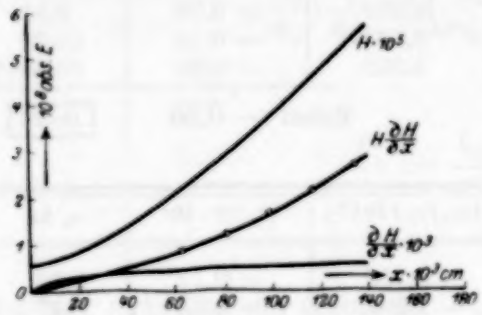


Fig. 4.

Die eben angeführte, durch das remanente Feld hervorgerufene Veränderung der Geschwindigkeit in den näher der Spitze liegenden Intervallen kann dazu benutzt werden, das remanente Feld seiner Form und Größe nach zu bestimmen. Bezeichnet man die remanente Feldstärke mit $\overline{\mathfrak{H}_r}$ und deren Gradienten $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial x}}$, so gilt für die Fallbewegung eines $FeCl_3$-Tröpfchens in einem bestimmten Intervall nach (4):

$$m \cdot g + kV\overline{\mathfrak{H}_r \frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial x}} \frac{v_{m_r}}{B}.$$

Für das Intervall *I*, wo nach dem oben Gesagten die Remanenz verschwindet, gilt aber:

$$mg = \frac{v_f}{B}.$$

Bilden wir also für jedes Intervall die Quotienten der $\bar{v}_{m_r}$ in v_f im ersten Intervall und tragen diese Quotienten als Funktion des Ortes auf, so bekommen wir den Verlauf des remanenten Feldes. Diesen zeigt uns Fig. 4.

Auch hier bedeutet die Kurve, die sich gut an die Beobachtungswerte im Intervall II bis VI anschmiegt, die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Näherungsparabel:

$$\overline{\mathfrak{H}_r \frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial x}} = 8{,}015 \cdot 10^8 x + 1{,}873 \cdot 10^{10} x^2.$$

Die zwei anderen Kurven stellen $\overline{\mathfrak{H}_r}$[1]) bzw. $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial x}}$ des remanenten Feldes in Abhängigkeit vom Orte dar. Aus dem Vergleich der beiden Fig. 3 und 4 entnimmt man, daß die Feldstärke des remanenten Magnetismus ungefähr die Hälfte des vollen Magnetfeldes betrug.

Die Untersuchungen an anderen para- und diamagnetischen Körpern sind im Gange; überdies gelingt es, denselben Probekörper im magnetischen Felde nicht nur beim Atmosphärendruck, sondern auch bei tieferen Drucken zu beobachten. Dadurch eröffnet sich ein weiterer Weg, die Beweglichkeit dieser Pk. unabhängig von den bisherigen Verfahren zu bestimmen.

Wien, Universität, III. physikalisches Institut, Juli 1926.

[1]) Der Wert von $\overline{\mathfrak{H}_{r_0}}$ wurde den Induktionskurven für das verwendete Martineisen entnommen.

Über die Schubverfestigung von Einkristallen bei plastischer Deformation.

Von **E. Schmid** in Frankfurt a. M.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1926.)

Die Form der Dehnungskurven von Einzelkristallen hängt von der Orientierung der Gleitelemente zur Zugrichtung ab. Die Schar der auf die Hauptdehnung von Zn-Kristallen bezüglichen Dehnungskurven kann durch eine einzige Kurve dargestellt werden, die die Schubfestigkeit des wirkenden Gleitsystems als Funktion der Abgleitung angibt und nach Überschreitung der Streckgrenze nahezu linear verläuft. — Der Vergleich der Verfestigung wirkender und latenter Gleitflächen wird am Zn- und Sn-Kristall durchgeführt. Im Falle kristallographischer Gleichheit beider Flächen ergibt sich bei beiden Kristallen, daß sich die wirkende erheblich weniger verfestigt als die latente. Für einen Fall kristallographischer Ungleichheit der beiden Flächen zeigt die Hauptdehnung des Zn-Kristalls, daß sich die wirkende (dichter belegte) Basisfläche erheblich stärker verfestigt als die latente Prismenfläche erster Art.

Übersicht.

Der Grundvorgang der plastischen Kristalldehnung ist in den letzten Jahren erneut mehrmals und ausführlich beschrieben worden. Er besteht in einer Translation, die mit Biegung der Gleitschichten verbunden ist (Mügge) und als „Biegegleitung" bezeichnet wurde. Gleitflächen und Gleitrichtungen sind nicht kräftemechanisch, sondern kristallographisch bestimmt. Eine Gesetzmäßigkeit, die sich — bei Metallkristallen — bisher voll bewährt hat, besagt, daß die dichtest belegte Gitterkante die beste Gleitrichtung des Kristalles darstellt. Die dichtest belegte Netzebene ist in der Regel ebenfalls die beste Gleitfläche des Kristalles.

Quantitativ ist die Gleitfähigkeit einer Kristallfläche durch jene in der Gleitrichtung wirkende Schubspannung gegeben, die das Einsetzen von Abgleitung hervorruft. Diese „kritische" Schubspannung hat sich bei den bisherigen Versuchen als unabhängig von der gleichzeitig auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung ergeben [1]).

Die zum Einsetzen der plastischen Dehnung nötige Schubspannung in der Gleitfläche reicht jedoch nicht zu ihrer Aufrechterhaltung hin. Der Gleitwiderstand erfährt vielmehr eine dauernde Erhöhung mit fortschreitender Dehnung, worauf wiederholt hingewiesen worden ist.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **16**, 336, 1923; E. Schmid, Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Mech., Delft 1924 S. 342; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925. Im folgenden mit l. c. bezeichnet. O. Haase und E. Schmid, ebenda **33**, 413, 1925; M. Georgieff und E. Schmid, ebenda **36**, 759, 1926.

Auch in der vorliegenden Arbeit ist diese „Schubverfestigung" wieder Gegenstand der Untersuchung, die diesmal auch nach der quantitativen Seite hin geführt wird. Als einfachster Fall wird zunächst die Verfestigung eines allein wirksamen Gleitsystems während der Abgleitung verfolgt. Im weiteren wird dann auch die Schubverfestigung latenter Gleitflächen behandelt und dabei insbesondere untersucht, ob die Verfestigung während der plastischen Kristalldehnung eine gleichartige, alle Kristallflächen in demselben Maße treffende ist oder nicht, eine Frage, mit der sich M. Polanyi kürzlich beschäftigt hat[1]). Unter Berücksichtigung der am Zn-Kristall beobachteten Verhältnisse wird schließlich eine schematische Darstellung der Gitterdrehungen bei der plastischen Dehnung dieser Kristalle gegeben[2]).

1. Verfestigung des wirkenden Gleitsystems. Auf Grund der gemeinsam mit P. Rosbaud[3]) beobachteten Abhängigkeit der Form der Dehnungskurve von Zn-Kristallen von der Orientierung der Gleitelemente zur Längsrichtung (Kraftrichtung) war bereits damals darauf hingewiesen worden, daß für geringe, wenige Prozente betragende Dehnungen eine Abhängigkeit der Verfestigung (definiert durch den Anstieg der Schubfestigkeit der wirkenden Gleitfläche) von der Normalspannung auf die Gleitfläche, wenn überhaupt vorhanden, so nur gering im Sinne einer Abnahme der Verfestigung mit zunehmender Normalspannung sein kann. Für die Auswertung standen damals bloß die ersten Teile von mit sehr kleiner Belastungsgeschwindigkeit[4]) aufgenommenen Dehnungskurven zur Verfügung. In vorliegender Untersuchung werden nun Gesamtdehnungskurven von Zn-Kristallen bis zum Zerreißen[5]), wie sie im technischen Festigkeitsprüfer erhalten werden, herangezogen[6]). Die Auswertung der Versuche ergibt, daß die Schubverfestigung der wirkenden Gleitfläche von der Normalspannung unabhängig ist. Der Vorgang der plastischen Dehnung von Zn-Kristallen mit verschiedener Orientierung der Gleitelemente zur Zugrichtung ist durch eine Kurve, die „Verfestigungskurve" — Schubfestigkeit der Gleitfläche als Funktion der

---

[1]) M. Polanyi, ZS. f. Krist. **61**, 49, 1925.

[2]) Vgl. hierzu K. Weissenberg, ebenda **61**, 58, 1925.

[3]) l. c.

[4]) 100 g in 5 Minuten.

[5]) Das durch Ausbildung einer kurzen Abgleitung entlang einer Prismenfläche erster Art (seltener durch Spaltung entlang dieser Fläche) erfolgt.

[6]) Die anfängliche Belastungsgeschwindigkeit war erheblich größer als in den früheren Versuchen, um ein Stehenbleiben der Maschine während der Dehnung zu verhüten. Sie betrug 100 g in 40 Sekunden.

Abgleitung, die im Sinne von G. Sachs auf gleiche Dicke des Gleitschichtenpaketes und nicht wie l. c. auf gleiche Ausgangslänge zu beziehen ist[1]) — beschreibbar, die die Schar der orientierungsabhängigen, üblichen Dehnungskurven ersetzt[2]). Sowie die Streckgrenze verliert am Einzelkristall auch die Dehnungskurve ihre unmittelbare Bedeutung.

Für den untersuchten Zn-Kristall und die verwendete Geschwindigkeitseinstellung des Festigkeitsprüfers stieg die Festigkeit der Basisgleitfläche nach Überschreitung der Streckgrenze nahe proportional der Abgleitung, die Verfestigungskurve ist somit angenähert eine gerade Linie. Ihre Gleichung ist durch den Ausdruck

$$S = 187 + 240\,a$$

gegeben. (S = Schubspannung in der Basisgleitfläche in der Gleitrichtung in g/mm², a = Abgleitung.)

Zur völligen Beschreibung der Verfestigung eines Gleitsystems eines Kristalles bei einer bestimmten Temperatur ist außer der für die verwendete Dehnungsgeschwindigkeit gültigen Verfestigungskurve auch noch die Kenntnis der Abhängigkeit dieser Verfestigungskurve von der Dehnungsgeschwindigkeit erforderlich. Diese Abhängigkeit ist, wie aus der sehr erheblichen Änderung der Dehnungskurvenform von Einzelkristallen mit der Dehnungsgeschwindigkeit hervorgeht[3]), eine sehr starke. Systematische Messungen hierüber liegen jedoch noch nicht vor. Sie würden zur Aufstellung von „Verfestigungsflächen" führen, die die Schubfestigkeit der wirkenden Gleitfläche als Funktion von Abgleitung und Abgleitgeschwindigkeit darstellen.

2. Konkurrenz verschiedener Gleitsysteme[4]). Die Plastizität eines Einkristalles ist im allgemeinen nach Betätigung eines einzigen Gleitsystems nicht erschöpft. Durch die bandförmige Einschnürung und die mit der Dehnung einhergehende Drehung des Gitters in bezug auf die Zugrichtung verbessern sich für latente Gleichsysteme die geometrischen

---

[1]) Dem Mechanismus der Kristalldehnung entsprechend tritt an Stelle der Dehnung die auf die Längeneinheit des Kristalles bezogene Abgleitung.

[2]) Für vier Al-Kristalle, deren Orientierungen allerdings nur geringe Unterschiede zeigten, finden C. J. Taylor und C. F. Elam (Proc. Roy. Soc. **108**, 28, 1925) ebenfalls den Anstieg der Schubfestigkeit des wirkenden Gleitsystems mit der Dehnung gut durch eine einzige Kurve dargestellt.

[3]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684, 1925; O. Haase und E. Schmid, l. c.

[4]) Hierüber ist bereits kurz berichtet in ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 128, 1925.

Bedingungen immer mehr, und schließlich wird ein zweites Gleitsystem dem ersten konkurrenzfähig. Es löst nun entweder das erste ab, oder beide sind von jetzt an gleichzeitig in Tätigkeit. Durch Wiederholung dieser Vorgänge kann auf diese Weise eine ganze Reihe von Gleitsystemen eines Kristalles zur Wirksamkeit gelangen. Die Art der Konkurrenz der einzelnen Gleitsysteme wird durch die Art ihrer Verfestigung bedingt.

Ein Vergleich der Schubverfestigung wirkender und latenter Gleitflächen wurde am Zn- und Sn-Kristall durchgeführt.

Der Zn-Kristall liefert in der Hauptdehnung, welche durch Basisgleitung erfolgt, die schließlich von einer Prismengleitung abgelöst wird, ein Beispiel für die Konkurrenz kristallographisch verschiedener Gleitflächen. In der durch Prismenabgleitung erfolgenden Nachdehnung, die durch Gleitung entlang einer anderen Prismenfläche erster Art abgelöst wird, gibt er ein Beispiel für kristallographische Identität von wirkender und latenter Gleitfläche. In dem ersten Falle (der Hauptdehnung) zeigt sich, daß sich die wirkende Basisgleitfläche erheblich stärker verfestigt als die latente Prisme. Das Verhältnis der Schubfestigkeiten von Prisme und Basis, welches in ungedehntem Ausgangskristall etwa 7,0 beträgt, nimmt durch die Dehnung beträchtlich ab, und zwar überwiegt die Verfestigung der (dichter belegten) Basisfläche um so mehr, je rascher die Dehnung erfolgt.

Die auf die Hauptdehnung folgende Nachdehnung, die bei geeigneter Versuchsführung nochmals Dehnungsbeträge bis auf das Fünffache erreicht, zeigt für die wirkende Prismengleitfläche erster Art wesentlich geringere Verfestigung als für die sie durchschneidenden latenten Prismenflächen. Erst wenn die Schubspannung in einer latenten Fläche ungefähr 3,5 mal so groß geworden ist wie in der wirkenden (dem Endwinkel derselben von 6 bis 8° entsprechend), reißt der Nachdehnungsfaden durch Ausbildung der zweiten Prismengleitung.

Für den Sn-Kristall sind die Schubfestigkeiten der drei von H. Mark und M. Polanyi[1]) bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Gleitsysteme noch nicht bekannt. Die schematische Untersuchung der Gitterdrehungen bei der Dehnung nach dem Vorgang von K. Weissenberg[2]) zeigt jedoch bereits für eines der Gleitsysteme — (100) Gleitfläche, [011] Gleitrichtung —, daß die beobachteten Endwinkel von 8 bis 10° der Gleitelemente zur Längsachse nur möglich sind, wenn sich ein

[1]) H. Mark u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923.
[2]) K. Weissenberg, l. c.

latentes, gleichwertiges Gleitsystem erheblich stärker verfestigt als das wirkende. Die Ungleichartigkeit der Verfestigung ist also dieselbe wie im Falle der Nachdehnung des Zn-Kristalles.

Die Dehnung des Aluminiumkristalles geht nach Versuchen von G. J. Taylor und C. F. Elam[1]) unter nahezu gleichartiger Verfestigung von wirkenden und latenten (111) Flächen vor sich. Die Abweichung liegt, worauf bereits Polanyi hingewiesen hat, in dem Sinne, daß die gleitende Fläche weniger verfestigt ist als die latente.

Die Versuche ergeben somit, daß die Verfestigung der Kristalle durch Kaltreckung keineswegs eine gleichartige, alle Gleitsysteme in demselben Maße treffende ist. Eine Aufdeckung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten ist jedoch aus dem bisher vorliegenden spärlichen Beobachtungsmaterial noch nicht möglich. Es sei aber hervorgehoben, daß bisher niemals gefunden wurde, daß sich bei kristallographisch gleichwertigen Flächen die gleitende stärker verfestigt als die latente.

Für eine weitere Behandlung dieser Fragen scheint insbesondere auch ein Studium der Erholungsfähigkeit der verschiedenen Gleitsysteme der Kristalle notwendig.

I. Schubverfestigung des wirkenden Gleitsystems bei der plastischen Einkristalldehnung.

Für die Untersuchung der Schubverfestigung eines einzigen Gleitsystems, insbesondere in ihrer Abhängigkeit von der auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung, erscheinen Kristalle, die eine singuläre Hauptgleitfläche besitzen, besonders geeignet. Durch Verwendung sehr verschiedener Lagen dieser Gleitfläche zur Zugrichtung kann im gewöhnlichen Zugversuch die Größe der Normalspannung weitgehend variiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde dementsprechend die durch Basisabgleitung vor sich gehende Hauptdehnung des Zn-Kristalles besonders untersucht. Die nahezu kreiszylindrischen Ausgangskristalle wurden mit jeweils 25 mm Einspannlänge in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer Zugversuchen unterworfen. Der Querschnitt, der an ein und demselben Kristall gut konstant war, schwankte im Bereich von 0,27 bis 0,55 mm² [2]). Die Orientierung wurde röntgenographisch durch Auswertung einer

---

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **102**, 643, 1923; **108**, 28, 1925.

[2]) Die Verwendung so kleiner Querschnitte war notwendig, um mit dem Meßbereich von 1 kg des Festigkeitsprüfers die Dehnung der Kristalle bis zum Zerreißen durchführen zu können.

Drehkristallaufnahme nach der von H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid seinerzeit angegebenen Methode bestimmt [1]). Sie ist durch Angabe der Winkel χ zwischen Drahtachse und Basis (Gleitfläche) und λ zwischen Drahtachse und jener diagonalen Achse erster Art, die mit ihr den kleinsten Winkel einschließt (Gleitrichtung), gegeben.

In Fig. 1 sind die Originaldehnungskurven, wie sie mit einer anfänglichen Belastungsgeschwindigkeit von 100 g in 40 Sek. im Festigkeitsprüfer erhalten wurden, nebeneinander gezeichnet, wobei die Reihenfolge

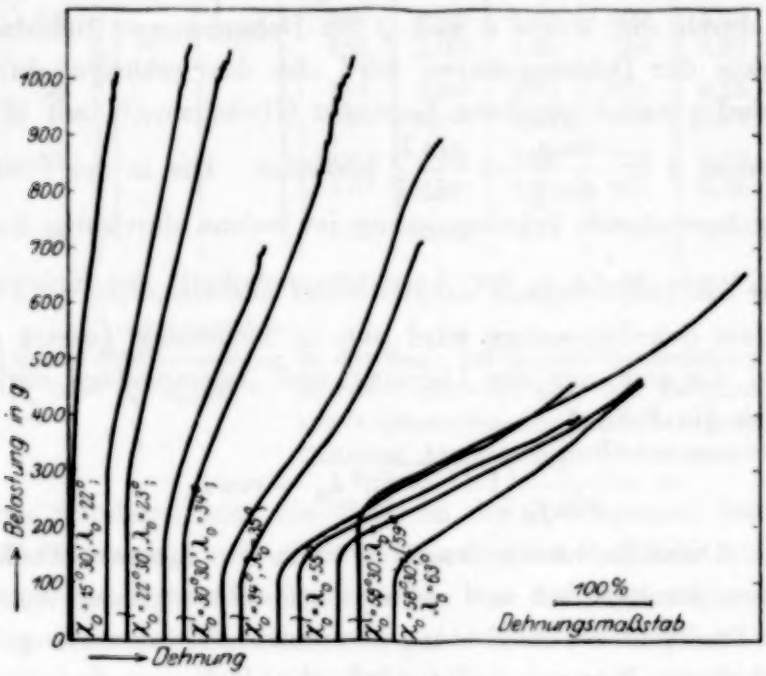


Fig. 1.

Automatisch registrierte Dehnungskurven von Zn-Kristallen.
Bei den einzelnen Kurven sind die zugehörigen Stellungswinkel von Gleitfläche und -richtung angeschrieben. Der Einfluß der Orientierung auf die Kurvenform ist deutlich erkennbar.

nach steigenden χ_0-Werten gebildet ist (die zu den einzelnen Dehnungskurven gehörigen Ausgangsstellungswinkel von Gleitfläche und -richtung sind jeweils angeschrieben). Die Figur zeigt deutlich den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Kurvenneigung und Ausgangsorientierung des Kristalles [2]).

Die Auswertung dieser Kurven erfolgte in ähnlicher Weise, wie dies früher [3]) an den ersten, nur wenige Prozente Dehnung umfassenden Teilen

[1]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922.
[2]) Die Verschiedenheit der Querschnitte der verwendeten Kristalle ist eine Störung, die hier noch nicht eliminiert ist.
[3]) l. c.

von Dehnungskurven von Zn-Kristallen durchgeführt worden war. Zu jeder einzelnen Kurve wurde punktweise eine andere berechnet, die die in Gleitfläche und Gleitrichtung wirkende Schubspannung (S) als Funktion der Abgleitung (a) darstellt, wobei die Abgleitung jedoch nicht (wie l. c.) auf gleiche Ausgangslänge, sondern — einem freundlichen Vorschlag des Herrn G. Sachs entsprechend — auf gleiche Ausgangsdicke des Gleitschichtenpakets bezogen worden war. Diese Berechnung geschah in folgender Weise: χ_0 und λ_0 seien wie oben die Stellungswinkel der Gleitelemente des untersuchten Kristalles im ungedehnten Zustand. Zu einem bestimmten, durch die Werte d und Q für Dehnung und Belastung gegebenen Punkte der Dehnungskurve wird die dazugehörige, durch die Stellungswinkel χ und λ gegebene Lage der Gleitelemente mit Hilfe der Dehnungsformeln $d = \frac{\sin \chi_0}{\sin \chi} = \frac{\sin \lambda_0}{\sin \lambda}$ bestimmt. Die in der Gleitfläche und -richtung herrschende Schubspannung ist sodann durch den Ausdruck $S = \frac{Q}{q_0} \sin \chi_0 \cos \lambda$, worin q_0 der Ausgangsquerschnitt des Kristalles ist, gegeben. Diese Schubspannung wird nun in Beziehung gesetzt zu der Abgleitung a, die sich aus der Dehnung und Ausgangslage der Gleitrichtung durch die Formel

$$a = \frac{1}{\sin \chi_0} \left(\sqrt{d^2 - \sin^2 \lambda_0} - \cos \lambda_0 \right)$$

berechnet [1]). Diese Rechnung wurde jeweils für mehrere Punkte der Dehnungskurve durchgeführt und dadurch eine Darstellung der Schubspannung als Funktion der Abgleitung gewonnen. Voraussetzung für die Berechtigung dieses Vorganges ist, daß die Dehnung des Kristalles gleichmäßig seiner ganzen Länge entlang erfolgt. In den hier untersuchten Fällen traf dies auch in der Regel zu. Eine „Knotenbildung" trat nur sehr selten auf.

Das Ergbnis dieser Rechnungen ist in Tabelle 1 dargestellt, die zu den durch Dehnung d und Last Q gegebenen Punkten der Dehnungskurve die zugehörigen Werte von Abgleitung und Schubspannung in der Gleitfläche enthält. Die aus den Knicken der Dehnungskurven für den Beginn deutlicher plastischer Dehnung in der Basisgleitfläche berechnete Schubspannung S_0 liegt unabhängig von der Ausgangsorientierung zwischen 139 und 244 g/mm² Gleitfläche mit einem Mittelwert von 187 g/mm². Dieser Wert beträgt das Doppelte des seinerzeit (l. c.) ermittelten Wertes für die

[1]) Die l. c. abgeleitete Formel, die den Faktor $\frac{1}{\sin \chi_0}$ nicht enthält, bezieht sich auf die Abgleitung der Längeneinheit des Kristalls.

Tabelle 1. Schubverfestigung der Basisgleitfläche von Zn-Kristallen durch plastische Dehnung.

χ_0	λ_0	d_0	a_0	S_0 g/mm²	d_1	a_1	S_1 g/mm²	d_2	a_2	S_2 g/mm²
15°30′	22°	1,00	0,00	244	—	—	—	1,60	2,32	731
22 30	23			203	1,50	1,38	531	1,93	2,53	817
				224	1,57	1,59	588	2,04	2,87	880
30 30	34			141	—	—	—	2,00	2,15	570
				156	1,92	1,97	663	2,71	3,59	1025
34	35			139	2,00	1,95	507	3,32	4,38	1092
				181	2,00	1,95	718	2,92	3,65	1388
55	55			191	2,60	2,31	825	4,15	4,26	1285
				245	2,60	2,31	848	3,92	4,00	1205
58 30	59			198	2,52	2,17	750	4,16	4,15	1200
				170	2,80	2,52	601	5,08	5,25	1010
58 30	63			148	2,46	2,14	830	3,60	3,55	1300

χ_0 und λ_0 = Stellungswinkel der wirkenden Basisgleitfläche und Gleitrichtung im Ausgangszustand.

S_0 = Schubspannung in der Basis am Beginn der Dehnung (Streckgrenze).

d_1, a_1, S_1 bzw. d_2, a_2, S_2 = zu einem mittleren bzw. dem Endpunkt der Dehnungskurve (Zerreißen des Kristalls) gehörige Werte von Dehnung, Abgleitung und Schubspannung in der Basis.

kritische Schubspannung der Basis an der Streckgrenze des Zn-Kristalles. Diese Tatsache zeigt erneut die außerordentlich deutliche Abhängigkeit des Dehnungsvorganges von Einkristallen von der Dehnungsgeschwindigkeit. Bei den seinerzeitigen Versuchen hatte die anfängliche Belastungsgeschwindigkeit nur etwa den siebenten Teil der hier verwendeten betragen.

Eine graphische Darstellung der die Dehnungskurven gemäß Tabelle 1 ersetzenden Schubspannungskurven ist in Fig. 2 gegeben. Der Ausgangsstellungswinkel der Basisgleitfläche ist bei den einzelnen Kurven angeschrieben. Die Figur zeigt, daß der Anstieg der Schubspannung in allen Fällen nahezu linear mit zunehmender Abgleitung erfolgt und für den ganzen untersuchten Bereich des Ausgangsstellungswinkels der Basisgleitfläche von 15° 30′ bis 58° 30′ gut durch eine einzige Kurve (in der Figur stark hervorgehoben) dargestellt werden kann, welche die in der Basisgleitfläche herrschende Schubspannung als Funktion der Abgleitung (Dehnnng) angibt. — „Verfestigungskurve." — Die Kurve ist für Zimmertemperatur und die verwendete Belastungsgeschwindigkeit (vgl. oben) mit großer Annäherung linear und durch den Ausdruck

$$S = 187 + 240\,a \qquad (1)$$

gegeben.

In Fig. 3 ist schließlich in den strichliert gezeichneten Kurven noch eine Darstellung der Dehnungskurven gegeben, wie sie sich für verschiedene Ausgangslagen der Gleitfläche[1]) auf Grund des für den Anstieg der Schub-

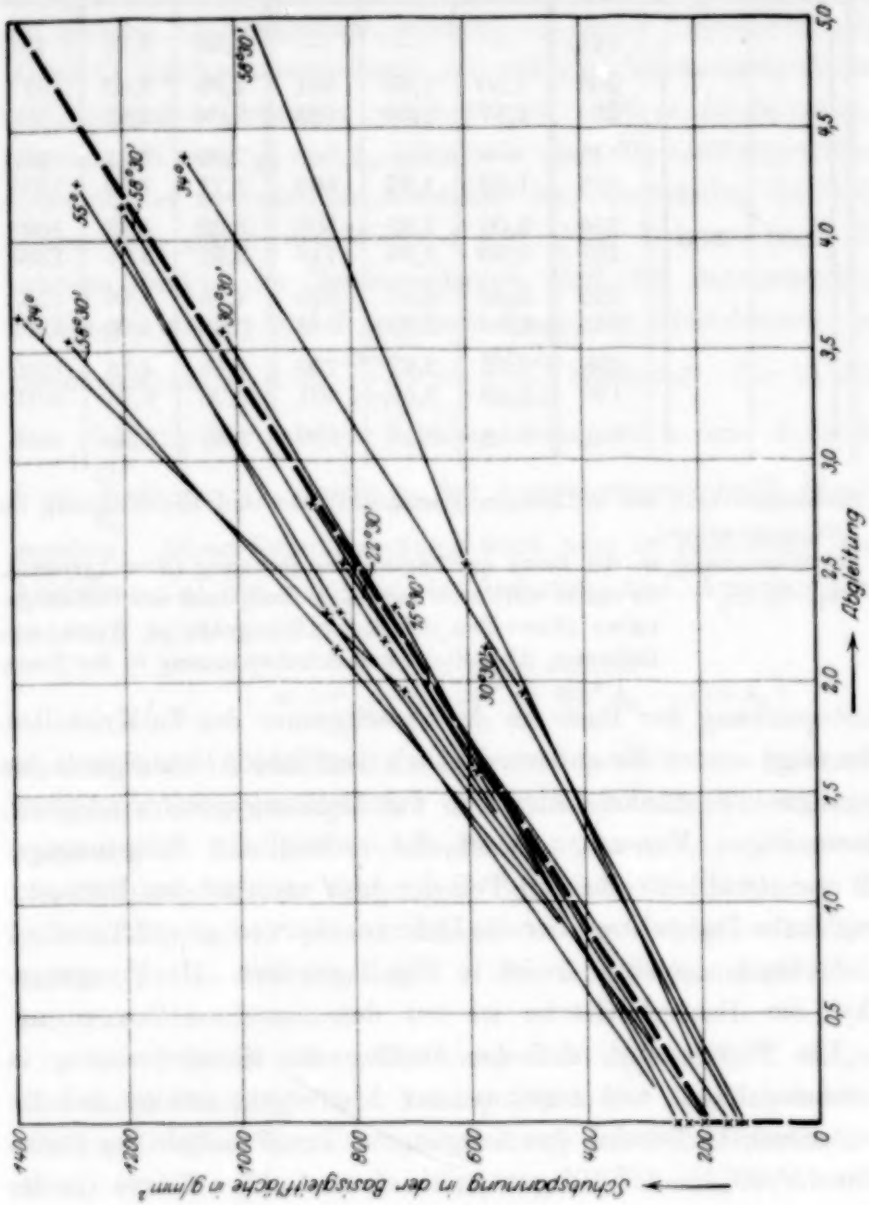


Fig. 2
Schubfestigkeit der Basisgleitfläche von Zn-Kristallen als Funktion der Abgleitung (nach Überschreitung der Streckgrenze).
Die Ausgangsstellungswinkel der Basis sind bei den einzelnen Kurven angeschrieben. Die Schubfestigkeit steigt nahezu proportional der Abgleitung an. Sämtliche Kurven können durch eine Kurve — in der Figur stark hervorgehoben — ersetzt werden.

festigkeit mit zunehmender Abgleitung gefundenen Ausdruckes (1) berechnen[2]). Man sieht deutlich, wie mit zunehmendem Stellungswinkel der

[1]) Der Stellungswinkel der Gleitrichtung wurde bei der Berechnung als identisch mit dem der Gleitfläche angenommen. Der Charakter der Kurven ist durch diese Vereinfachung keinesfalls systematisch geändert.

[2]) Vgl. E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328, 1924.

Basis die Neigung der Kurven eine geringere wird. Bei einem Ausgangswinkel von 80° zwischen Gleitfläche und Längsachse des Kristalldrahtes hätte man zu Beginn der Dehnung bereits erheblichen Lastabfall zu erwarten[1]). Die Kurven zeigen ferner deutlich den Unterschied des zu derselben Dehnung für verschiedene Orientierungen gehörigen Arbeitsaufwandes. Für eine 50proz. plastische Dehnung wäre beispielsweise

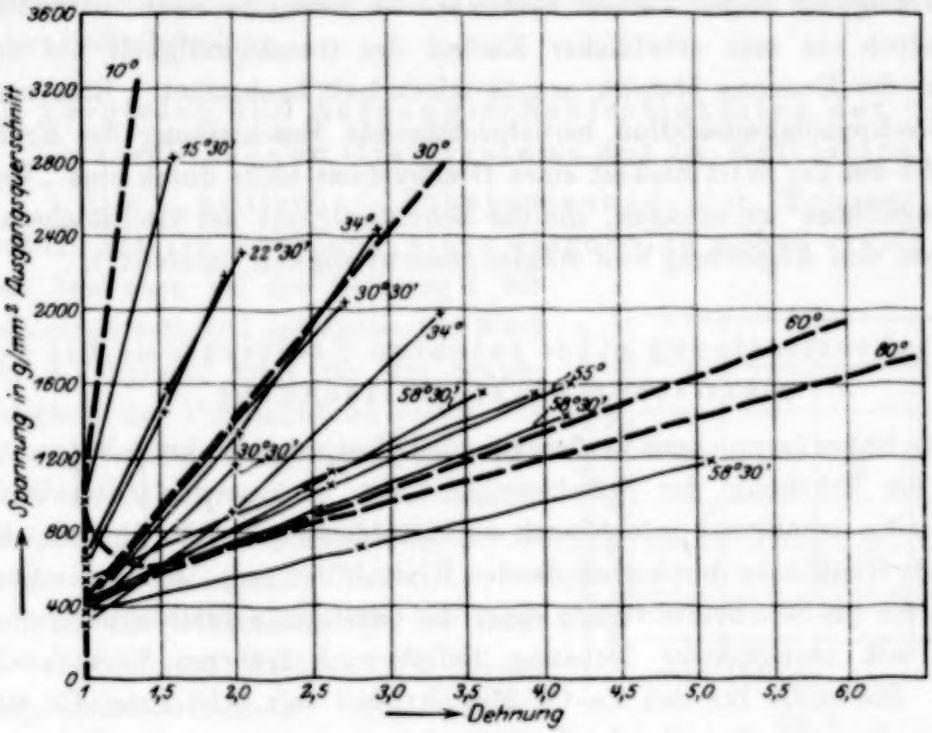


Fig. 3.

Form der Dehnungskurven verschieden orientierter Zn-Kristalle, berechnet auf Grund der durch (1) gegebenen Verfestigungskurve.

Außer den den Ausgangsstellungswinkeln der Basisgleitfläche von 10, 30, 60 und 80° zugehörigen berechneten Kurven sind auch die beobachteten eingezeichnet. Sie sind in völliger Übereinstimmung mit dem Spektrum der berechneten.

bei einem Stellungswinkel der Gleitfläche von 10° fast die fünffache Dehnungsarbeit vonnöten wie bei einem Stellungswinkel von 60°.

In die Figur sind ebenfalls rein schematisch die auf 1 mm² reduzierten beobachteten Dehnungskurven eingezeichnet. Sie verlaufen dem obigen entsprechend in Übereinstimmung mit den berechneten.

Die durch die Versuche gefundene Verfestigungskurve des Zn-Kristalls beschreibt den mit der Kristallausgangsorientierung wechselnden Kraftverlauf während der Hauptdehnung: über die Weite der Deh-

[1]) Ein solcher anfänglicher Lastabfall war bei sehr querer Lage der Gleitfläche, l. c., in der Tat beobachtet worden.

nung gibt sie jedoch keine Auskunft. Diese wird vielmehr durch das Inkrafttreten einer zweiten Kristallfläche (Prismenfläche erster Art) als Gleitfläche bestimmt[1]) und hängt somit von der gleichzeitig mit der Basisabgleitung erfolgenden Verfestigung dieser Konkurrenzfläche ab (vgl. Abschnitt II).

Über die Abhängigkeit der Verfestigungskurve von der Dehnungsgeschwindigkeit liegen zurzeit systematische Versuche noch nicht vor. Daß jedoch ein sehr erheblicher Einfluß der Geschwindigkeit auf den Verlauf der Dehnung besteht, wurde wiederholt beobachtet. Eine auch den Geschwindigkeitseinfluß berücksichtigende Beschreibung des Kraftverlaufes bei der Wirksamkeit eines Gleitsystems hätte durch eine „Verfestigungsfläche" zu erfolgen, die die Schubfestigkeit der Gleitfläche als Funktion von Abgleitung und Abgleitgeschwindigkeit darstellt[2]).

II. Schubverfestigung eines latenten Gleitsystems bei der plastischen Einkristalldehnung.

Die bisher besprochene Verfestigung bei plastischer Einkristalldehnung betraf die Erhöhung der Schubfestigkeit des wirksamen Gleitsystems. Gleichzeitig erhöht sich jedoch auch die Schubfestigkeit aller übrigen, die wirkende Gleitfläche durchschneidenden Kristallflächen[3]). Einen direkten Beweis für die Schubverfestigung einer die Gleitfläche durchschneidenden Fläche mit zunehmender Dehnung liefert nach früheren Versuchen[4]) Fig. 4. Sie stellt für den Zn-Cd-Mischkristall mit 0,13 Proz. Cd die effektive Zerreißfestigkeit als Funktion der Abgleitung der Dehnung dar. Je größer diese ist, um so höher ist die Zerreißfestigkeit. Durch Extrapolation auf die Dehnung 1 erhält man etwa 4,2 kg/mm² für die Zerreißfestigkeit des ungedehnten Kristalles. Da das Reißen durch Ausbildung einer kurzen Prismenabgleitung erfolgt und die Lage des Gitters im gedehnten Kristall keine erheblichen Verschiedenheiten auf-

---

[1]) Sehr selten erfolgt das Zerreißen der Bänder durch Spaltung entlang einer Prismenfläche erster Art.

[2]) Die Ursache, warum für den Polykristall die der Verfestigungsfläche analoge „Dehnungsfläche" (effektive Spannung als Funktion von Dehnung und Dehnungsgeschwindigkeit) nicht zur Darstellung des Dehnungsvorganges benutzt wird, ist wohl in dem hier viel geringeren Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit zu suchen.

[3]) Auch sie erleiden in den Schnittlinien mit den wirkenden Gleitflächen Störungen in der regelmäßigen Anordnung der Gitterpunkte. (M. Polanyi, ZS. f. Metk. **17**, 94, 1925.)

[4]) l. c.

weist[1]) (die Basis schließt bei mittleren Dehnungsgeschwindigkeiten etwa 10 bis 15° mit der Längsachse ein), gibt das Verhalten der Zerreißfestigkeit gleichzeitig auch das der Schubfestigkeit der Prismenfläche erster Art (in Richtung einer digonalen Achse erster Art) nach verschieden weit vorausgegangener Basisabgleitung an.

Die Fig. 4 beweist somit deutlich die erhebliche, bis auf das dreifache steigende Schubverfestigung einer Prismenfläche erster Art durch Dehnung unter Basisabgleitung.

III. Vergleich der Ausgangsschubfestigkeiten der beiden verschiedenen Gleitsysteme des Zn-Kristalles.

1. Die „kritische" Schubspannung der Prismenfläche erster Art (in Richtung einer diagonalen Achse erster Art).

Aus dem oben bei der Dehnung 1 für die Zerreißfestigkeit extrapolierten Wert von 4,2 kg/mm² folgt für die Schubfestigkeit der Prismenfläche erster Art im ungedehnten Ausgangskristall etwa 1770 bis 2040 g/mm² [2]). Eine direkte Bestimmung ihrer Schubfestigkeit ist bisher nicht gelungen.

Da die Schubfestigkeit der Basis im ungedehnten Kristall bei dieser Cadmiumkonzentration (0,13 Proz.) 274 g/mm² beträgt, so finden wir somit, daß die Prismenfläche erster Art etwa 6,5- bis 7,5 mal schlechter gleitet als die Hauptgleitfläche, die Basis. Dieser indirekt erhaltene Wert für das Verhältnis der Gleitfähigkeiten der beiden besten und bisher einzig beobachteten Gleitflächen des Zinkkristalls ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei Ausgangs-

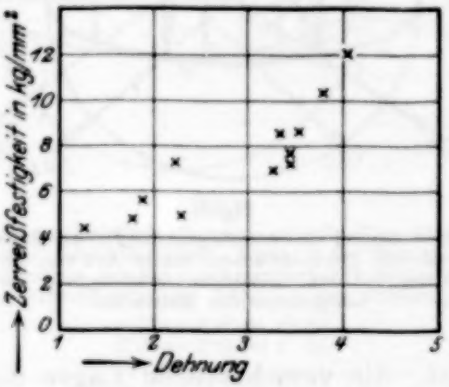


Fig. 4.

Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Zn-Cd-Mischkristallen (0,13 Proz. Cd) von der vorangegangenen Dehnung.

Das Zerreißen tritt durch Prismenabgleitung ein. Da die Endlage des Gitters im gedehnten Band nur geringe Streuung aufweist (die in Wirksamkeit gelangende Prismenfläche erster Art und ihre Gleitrichtung schließen etwa 60° mit der Längsachse ein), so ist die Zerreißfestigkeit proportional der Schubspannung, welche die Abgleitung der Prismenfläche einleitet. Der Anstieg der Zerreißfestigkeit mit zunehmender Dehnung zeigt die Verfestigung einer die wirkende Gleitfläche (Basis) durchschneidenden Kristallfläche.

[1]) Bei gleicher Dehnungsgeschwindigkeit (vgl. weiter unten).

[2]) Wie für beliebige Orientierung des Kristalles die Bestimmung der zu einer Zugspannung Z gehörigen Schubspannungen in der Basis und den drei Prismenflächen erster Art durchgeführt wird, soll Fig. 5 zeigen. Als Äquator ist die hexagonale Basisfläche gewählt. In ihr liegen die drei diagonalen Achsen erster Art (1, 2 und 3). ϑ sei die Längsachse des Kristalles, die mit der Basis den Winkel χ_0, mit der ihr zunächst liegenden Gleitrichtung den Winkel λ_0 einschließt. $\varkappa$ (der Winkel

stellungswinkeln der Hauptgleitelemente von $\chi_0 = 6^0\,30'$ und $\lambda_0 = 8^0$ noch Basisabgleitung beobachtet worden ist[1]). Die Schubspannung in der günstigst liegenden Prismenfläche betrug hier erst das 4,2 fache der in der Basis herrschenden.

2. Trennung der Ausgangsorientierungen, die zu Basis- bzw. Prismenabgleitung von Zn-Kristallen führen. Unter der Annahme des sich ergebenden Mittelwertes von 7,0 für das Verhältnis der Schubfestigkeiten von Prisme und Basis im Ausgangskristall wurde nun nach dem Vorgang K. Weissenberg[2]) eine Abgrenzung jener Ausgangslagen der Gleitelemente, die zu Basisabgleitung führen, von jenen, die Prismenabgleitung liefern, durchgeführt. Man gelangt hierbei mit Hilfe der in Anm. 2 Seite 65 angegebenen Formeln zu der in Fig. 6 wiedergegebenen Darstellung auf der Lagenkugel. Die kristallographischen Achsen sind fix; die verschiedenen Lagen der Gleitelemente sind durch verschiedene Lagen der Längsachse des Kristalles im kristallographischen Koordinaten-

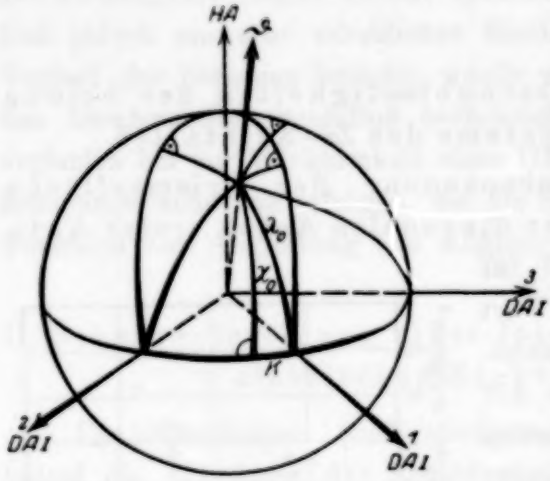


Fig. 5.
Bestimmung der Schubspannung in der Basis und den Prismenflächen erster Art von Zn-Kristallen bei beliebiger Orientierung der Längsachse des Kristalles.

---

zwischen der Projektion der Drahtachse auf die Basisfläche und der zunächst liegenden diagonalen Achse erster Art) ist daher $\leq 30^0$. Ganz allgemein ist die zu einer Zugspannung Z gehörige Schubspannung in einer Richtung, die mit der Zugrichtung den Winkel λ bildet, bezogen auf eine Fläche, die mit ihr den Winkel χ einschließt, durch $S = Z \sin\chi \cos\lambda$ gegeben. Berechnet man sich nun diese Schubspannungen für die Basisfläche und für die drei Prismenflächen erster Art und drückt mit Hilfe der in der Figur angedeuteten rechtwinkligen sphärischen Dreiecke alles durch χ_0 und $\varkappa$ aus, so erhält man die vier Ausdrücke:

$$S_B = Z \sin\chi_0 \cos\chi_0 \cos\varkappa, \qquad S_{P_2} = Z \cos^2\chi_0 \sin(60 - \varkappa) \cos(60 - \varkappa),$$
$$S_{P_1} = Z \cos^2\chi_0 \sin\varkappa \cos\varkappa, \qquad S_{P_3} = Z \cos^2\chi_0 \sin(60 + \varkappa) \cos(60 + \varkappa).$$

S_{P_1} bedeutet die in der durch die hexagonale Achse (H. A.) und die diagonale Achse erster Art (1) bestimmten Prismenfläche in der Gleitrichtung herrschende Schubspannung. S_{P_2} und S_{P_3} beziehen sich auf die beiden anderen Prismenflächen erster Art. Man sieht, daß nur S_{P_2} als mit der Basis konkurrierende Gleitfläche in Frage kommt, da $S_{P_2} \geq S_{P_1}$ und S_{P_3} ist.

[1]) l. c.

[2]) K. Weissenberg, l. c.

system gegeben. Liegt die Drahtachse in einer Prismenfläche erster Art (die durch die hexagonale Achse und eine diagonale Achse erster Art gegeben ist) so wird bei Lagen, die durch einen χ_0-Winkel größer als $3^0\,32'$ gegeben sind, Gleitung entlang der Basis erfolgen. Wandert die Drahtachse dagegen in einer mit einer Prismenfläche erster Art einen Winkel von 15^0 einschließenden Ebene, so beträgt der Grenzwinkel $4^0\,15'$; in einer Prismenfläche zweiter Art, die den Winkel zwischen zwei Prismen erster Art halbiert, tritt schließlich bis zu χ^0-Winkeln von $4^0\,5'$ Basisgleitung ein. Das durch Prismengleitung ausgezeichnete Gebiet stellt also eine äußerst schmale, äquatoriale Zone auf der Lagenkugel dar, deren Begrenzung von einem Parallelkreis nur geringe Abweichungen zeigt. Die größte Breite von $4^0\,15'$ zu beiden Seiten des Äquators erlangt das Gebiet in jenen Ebenen, die den Winkel zwischen einer Prisme erster Art und einer solchen zweiter Art halbieren[1]).

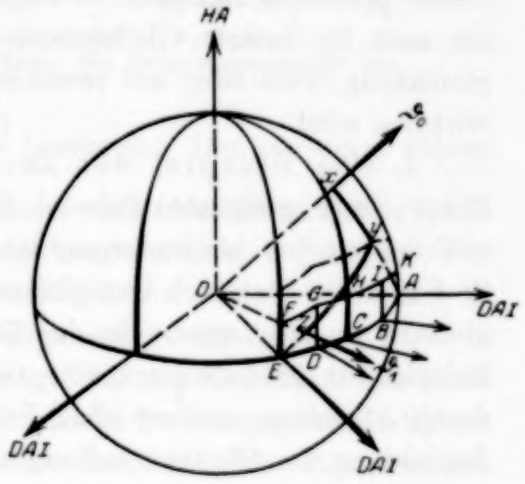


Fig. 6.

Trennung der Orientierungen von Zn-Kristallen, deren Dehnung durch Basis- bzw. Prismenabgleitung erfolgt u. schematische Darstellung der Gitterdrehungen während der Dehnung.

$AK = EF = 3^0\,32'$
$BJ = DG = 4\;\;15$
$CH = 4\;\;5$

Prismenabgleitung tritt lediglich bei Ausgangsorientierungen, die durch Lagen der Drahtachse in der schmalen äquatorialen Zone $A\,B \ldots K$ gegeben sind, ein.

ϑ Längsachse eines Kristalls, die bei dessen Dehnung dem ruhenden Kristallkoordinatensystem gegenüber den Weg $X\,Y\,Z$ beschreibt (vgl. Abschnitt IV).

Außer den beiden Gebieten, in denen der Bruch des Kristalles durch Einsetzen von Abgleitung entlang der Basisfläche oder einer Prismenfläche erster Art erfolgt, existiert noch ein drittes, an den Polen der Lagenkugel gelegenes, in welchem keine der beiden Gleitungen möglich ist. Dieses Gebiet umfaßt jene Orientierungen, in denen die Basisfläche quer oder nahezu quer im Ausgangskristall liegt (die Prismenflächen liegen dann längs). Bei solchen Kristallen wird bei Steigerung der Belastung wohl ohne vorherige Dehnung die Basis als Reißfläche auftreten. Wie groß der Grenzwinkel ist, oberhalb dessen Reißen entlang der Basis eintritt, ist bisher nicht ermittelt. Bei $\chi_0 = 78^0$ (vgl. weiter unten) trat bei

[1]) Diese zunächst für den Zn-Cd-Mischkristall mit 0,13 Proz. Cd gültige Abgrenzung gilt nur dann auch für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall, wenn die Verfestigung durch die Legierung mit Cd (Mischkristallbildung) eine gleichartige, verschiedene Kristallflächen in demselben Maße treffende ist.

Zn-Kristallen bei langsamer Belastungssteigerung noch Abgleitung nach der Basis auf[1]).

IV. Vergleich der Schubverfestigung wirkender und latenter Gleitflächen bei der plastischen Einkristalldehnung.

Im folgenden wird die Frage erörtert, ob die Schubverfestigung durch plastische Dehnung — deren Bestehen sowohl für das wirksame als auch für latente Gleitsysteme erwiesen ist — den ganzen Kristall gleichartig trifft oder auf verschiedenen Flächen in verschiedenem Maße wirksam wird.

1. Das Beispiel des Zn-Kristalles. Ein für die Prüfung dieser Frage geeignetes Beispiel für den Fall kristallographischer Verschiedenheit von gleitender und latenter Fläche ist die Hauptdehnung des Zn-Kristalles, die durch Basisgleitung erfolgt, die schließlich von Prismengleitung abgelöst wird. In der Nachdehnung liefert der Zn-Kristall ein Beispiel für kristallographische Gleichheit beider Flächen. Sie erfolgt durch Abgleitung entlang einer Prismenfläche erster Art, welche bis zur Ausbildung der Gleitung entlang einer zweiten Prismenfläche erster Art wirksam bleibt.

a) Wirkende und latente Gleitfläche sind kristallographisch verschieden. Hauptdehnung.

Für den unbeanspruchten Zn-Kristall hatte sich (vgl. oben) für das Verhältnis (n) der Schubfestigkeiten von Prisme und Basis ergeben, daß es größer als 4,2 ist. Indirekt war auf einen zwischen 6,5 und 7,5 liegenden Wert geschlossen worden.

Wäre der Quotient (n) der Schubfestigkeiten konstant und von der Dehnung (durch Basisabgleitung) unabhängig, so müßte man erwarten, daß die Basisgleitung von Zn-Kristallen so lange vor sich geht, bis in einer Prismenfläche erster Art eine etwa 7 mal so große Schubspannung herrscht wie in der Basis. Dies ist nach dem oben Mitgeteilten dann der Fall, wenn die Drahtachse mit der Basis einen Winkel von etwa 4° einschließt. Experimentell ergab sich jedoch der Endwinkel der Basisfläche bisher stets zu etwa 10 bis 20° [2]). Dies bedeutet, daß n während der Dehnung erheblich abgenommen hat, denn für eine durch die Winkel χ und $\varkappa$ gegebene Orientierung des Kristallgitters im Drahte (vgl. Fig. 5) ist n (nach den dort angegebenen Formeln) durch den Ausdruck

[1]) Bei ruckartiger Beanspruchung trat nur kleine Dehnung ein. Der Kristall riß an einer ungedehnt gebliebenen Stelle entlang der Basis durch.

[2]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, l. c.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Endwinkels der Basisfläche von der Dehnungsgeschwindigkeit bei Zn-Einkristallen.

Ausgangswinkel der Basisfläche	Endwinkel der Basisfläche			
	1—1½ Stunden	5 Minuten	15 Sekunden	ruckartig
78°	9°	15°	16°	31° [1])
47	8	12	13	15
45	6 30′	11 30′	12 30′	16

Die angegebenen Zeiten stellen die Dauer der Dehnungsversuche dar.

$n = \operatorname{cotg} \chi \frac{\sin(60 - \varkappa) \cos(60 - \varkappa)}{\cos \varkappa}$ bestimmt. Der nur von $\varkappa$ abhängige Faktor schwankt in dem Bereich für $\varkappa$ von 0 bis 30° zwischen 0,433 und 0,517. Für n erhält man also näherungsweise: $n \sim \frac{1}{2} \operatorname{cotg} \varkappa$. Für einen Endwinkel der Basis von 15° ergibt dies $n \sim 1{,}9$, was eine sehr erhebliche Abnahme gegenüber dem Ausgangswert darstellt.

Weitere Versuche haben nun gezeigt, daß der Endwinkel der Basis in gedehnten Zn-Kristallen sehr deutlich von der Dehnungsgeschwindigkeit abhängt. Tabelle 2 gibt das Ergebnis einer Reihe von Dehnungsversuchen mit sehr verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten wieder. Auch im Falle der langsamsten Dehnung ist der Endwinkel noch erheblich größer als der einem $n = 7$ entsprechende von etwa 4°. Diese Versuche zeigen also, daß sich bei der Dehnung von Zn-Kristallen bei gewöhnlicher Temperatur die in Wirksamkeit befindliche Basisgleitfläche stärker verfestigt als die sie durchschneidenden Prismenflächen erster Art. Die Verfestigung der Basisfläche überwiegt um so mehr, je rascher die Dehnung erfolgt.

b) Wirksame und latente Gleitfläche sind kristallographisch identisch. Nachdehnung.

Bei geeigneter Versuchsführung erfolgt nach erschöpfter Basisgleitung eine Nachdehnung des Zn-Kristalles. Die hierbei als Gleitfläche wirkende Prismenfläche erster Art, welche beim Einsetzen der Nachdehnung etwa 60° mit der Längsachse des Kristalles einschließt, dreht sich im Verlauf derselben, der vier- bis fünffachen Dehnung entsprechend, bis auf einen Endwinkel von 6 bis 8° zur Längsachse. Bereits wenn der Stellungswinkel der Prismengleitfläche wenig unter 30° gesunken ist, nach einer Dehnung von weniger als 100 Proz., erreicht eine andere Prismenfläche erster Art

[1]) In diesem Falle war das Reißen entlang der Basisfläche in einem ungedehnt gebliebenen Teil des Kristalles erfolgt. 31° ist der Endwinkel der Basis an der weitest gedehnten Stelle.

eine gleich günstige Lage im Kristall. Die Gleitung geht nun jedoch nicht an diesen beiden Flächen abwechselnd vor sich, sondern bleibt auf die erste Fläche beschränkt. Erst wenn die Schubspannung in der latenten Prismenfläche ungefähr 3,5 mal so groß geworden ist wie in der wirkenden (dem Endwinkel derselben von 6 bis 8° entsprechend), reißt der Nachdehnungsfaden durch Ausbildung der zweiten Prismengleitung.

Wir haben also hier den Fall vor uns, daß von zwei kristallographisch gleichwertigen, möglichen Gleitflächen die wirkende sich ungleich geringer verfestigt als die latente, worauf bereits M. Polanyi hingewiesen hat [1]).

Beide Flächen sind, bevor sie ins Spiel kommen, durch vorangehende Dehnung nach einer anderen, ungleichwertigen Fläche (der Basis) bereits erheblich verfestigt. Gemeinsam mit O. Haase konnte durch Aufnahme der Dehnungskurven der Nachdehnungen gezeigt werden, daß die dabei wirkende Prismengleitfläche häufig nicht nur keine weitere Verfestigung, sondern anfangs sogar eine Abnahme der Schubfestigkeit erfährt [2]). Im Hinblick auf die vorherige Verfestigung und die bei Zn-Kristallen bereits bei gewöhnlicher Temperatur für die Basisfläche nachgewiesene sehr erhebliche Entfestigung durch „Erholung", ist die Abnahme der Schubfestigkeit der wirkenden Prismenfläche und ihr Zurückbleiben hinter der einer latenten Prismenfläche versuchsweise als ein Erholungseffekt gedeutet worden. Hierzu ist noch die (plausible) Annahme vonnöten, daß sich die Erholung an der wirkenden Prismengleitfläche, deren Verband der Gitterpunkte erhalten bleibt, stärker auswirkt, als an den latenten Prismenflächen, welche während der Dehnung stets neu gebildet werden.

c) Schematische Darstellung der Gitterdrehungen bei der Dehnung von Zn-Kristallen.

Zum Schluß seien nun noch die Gitterdrehungen, die mit der Dehnung eines Zn-Kristalles einhergehen, nach dem Vorbild von K. Weissenberg auf Grund der Beobachtungen über die verschiedene Verfestigung von Basis und Prismenflächen besprochen. Fig. 6 stellt die Verhältnisse auf der Lagenkugel dar. Der von einem Parallelkreis nur wenig abweichende Kurvenzug $FGHJK$ trennt das Gebiet, in dem die plastische Dehnung durch Basisabgleitung erfolgt, von der schmalen Zone, in der Prismengleitung eintritt. $\mathfrak{H}$ sei die Längsachse des Kristalles, dessen Dehnung wir beschreiben wollen. Die zuerst erfolgende Dehnung durch Basisgleitung stellt sich auf der Lagenkugel durch ein Umfallen der Draht-

[1]) M. Polanyi, ZS. f. Krist. l. c.
[2]) O. Haase und E. Schmid, l. c.

achse in die ihr zunächst liegende Gleitrichtung (*DAI*) dar. Gleichzeitig mit der Basisgleitung nimmt das Verhältnis der Schubfestigkeiten von Prisme und Basisfläche ab (und zwar um so mehr, je rascher die Dehnung erfolgt). Dies bedeutet auf der Lagenkugel eine Verbreiterung der der Prismengleitung zugehörigen Zone. Ihre Begrenzung *FGHIJK* wandert also nach oben. Sobald nun die Basisabgleitung soweit gediehen ist, daß die Drahtachse auf ihrem Wege zu der ihr zunächst liegenden Gleitrichtung den ihr entgegenkommenden Kurvenzug schneidet, setzt Gleitung nach

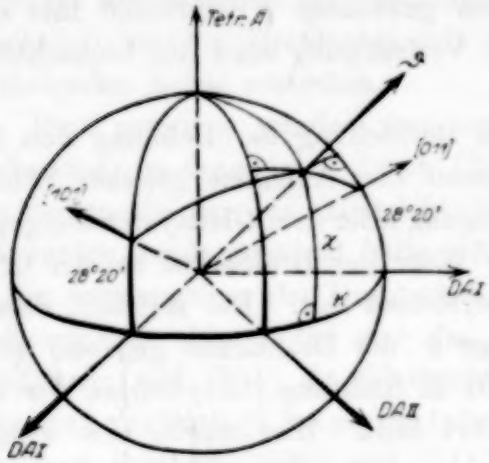


Fig. 7.

Bestimmung der bei beliebiger Ausgangsorientierung in den verschiedenen Gleitsystemen des Sn-Kristalles zu einer angelegten Zugspannung gehörigen Schubspannungen.

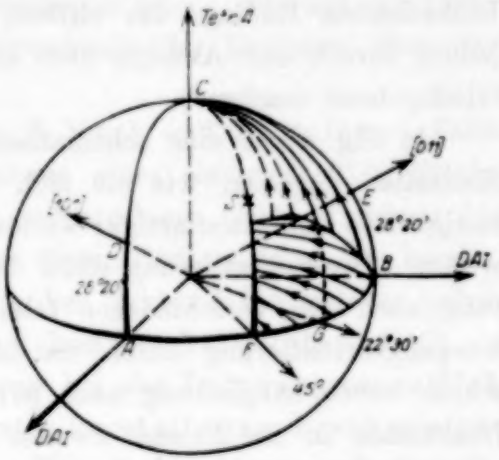


Fig. 8.

Schematische Darstellung der Gitterdrehungen bei der Dehnung von Sn-Kristallen unter der Annahme gleicher Ausgangsfestigkeit und gleichartiger Verfestigung aller Gleitsysteme.
Die Schraffierung bedeutet die Wege der Drahtachse bei der Dehnung. Vollgezeichnet sind die einer Abgleitung nach einer (100)-Fläche, strichliert die einer Abgleitung nach einer (011)-Fläche entsprechenden Wege.

einer Prismenfläche erster Art ein, was durch ein Umfallen der Drahtachse in die nun wirksame Gleitrichtung zum Ausdruck kommt. Die Gleitung nach dieser Prismenfläche geht so lange vor sich, bis bei einer Stellung ϑ, der Drahtachse (einem Endwinkel der Gleitfläche von 6 bis 8° entsprechend) der Kristall zerreißt. Die Gitterdrehungen bei der Dehnung eines Zn-Kristalles sind also durch den einfach geknickten Weg *XYZ* des Durchstoßpunktes der Drahtachse auf der Lagenkugel gegeben [1]).

[1]) Würden sich im Falle der Nachdehnung die latente Prismengleitfläche und die wirkende gleich stark verfestigen, so würden sich vom Schnitt des Größtkreises *YZ* mit der winkelhalbierenden Prismenfläche zweiter Art an zwei Prismenflächen erster Art als Gleitebenen betätigen und die weitere Gitterbewegung durch ein Wackeln der Drahtachse entlang des der Prismenfläche zweiter Art entsprechenden Meridians mit der Endlage in *C* dargestellt sein (K. Weissenberg, l. c. Von ihm wurde nur der idealisierte Fall gleicher Ausgangsfestigkeit und gleichartiger Verfestigung aller Gleitflächen diskutiert).

2. Das Beispiel des Sn-Kristalles. Von H. Mark und M. Polanyi[1]) sind für das tetragonale Sn folgende drei Gleitsysteme festgestellt worden:

1. (100)-Gleitfläche, [001]-Gleitrichtung,
2. (100)-Gleitfläche, [011]-Gleitrichtung,
3. (110)-Gleitfläche, [001]-Gleitrichtung.

Die Ausgangsschubfestigkeit und ihre Veränderungen mit der Dehnung sind für die einzelnen Gleitsysteme noch nicht bekannt. Aus der beobachteten Endlage des Gitters im gedehnten Kristallband läßt sich jedoch bereits eine Aussage über die Verfestigung eines der beobachteten Gleitsysteme machen[2]).

In Fig. 8 ist eine schematische Darstellung der Dehnung von Sn-Kristallen gegeben, wie sie sich unter der Annahme gleicher Schubfestigkeiten und gleichartiger Verfestigung aller drei Gleitsysteme ergeben würde. Die Schraffierung stellt die Wege der Drahtachse bei der Gleitung nach den verschiedenen Gleitsystemen dar. Ein Kristall, dessen Ausgangsorientierung durch die Lage ϑ der Drahtachse gegeben ist[3]), würde zuerst Abgleitung nach (010) in Richtung [101] zeigen, bis die Drahtachse in die Prisme zweiter Art fällt. Hier würde eine zweite

---

[1]) H. Mark und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923.

[2]) Aus Fig. 7 ist ersichtlich, wie zu einer an den Kristall angelegten Zugspannung (Z) die Schubspannungen in den verschiedenen Gleitsystemen berechnet werden. χ (Winkel zwischen Drahtachse und tetragonaler Basisfläche) und $\varkappa$ (Winkel zwischen der Projektion der Drahtachse auf die Basis und der zunächst liegenden diagonalen Achse erster Art) sind die zur Charakterisierung der Kristallorientierung verwendeten Winkel. Der Winkel von $28^0\,20'$ zwischen Basiskante und Flächendiagonale der Prisme erster Art folgt aus dem von H. Mark und M. Polanyi angegebenen Elementarkörper. Für die Schubspannungen S in den verschiedenen Gleitsystemen erhält man mit Hilfe der in der Figur hervorgehobenen, sphärischen Dreiecke die Ausdrücke:

$$S_1 = Z \sin\chi \cos\chi \sin\varkappa, \qquad S_1' = Z \sin\chi \cos\chi \cos\varkappa,$$
$$S_2 = Z \sin\chi \cos\chi \sin(45 - \varkappa), \qquad S_2' = Z \sin\chi \cos\chi \sin(45 + \varkappa),$$
$$S_3 = 0{,}4746\, Z \sin\chi \cos\chi \sin\varkappa + 0{,}8802\, Z \cos^2\chi \sin\varkappa \cos\varkappa, \qquad S_3' = 0{,}4746\, Z \sin\chi \cos\chi \cos\varkappa + 0{,}8802\, Z \cos_2\chi \sin\varkappa \cos\varkappa,$$

wobei der Index 1, 2 und 3 anzeigt, auf welches der oben angegebenen Gleitsysteme sich der Wert bezieht. Im Falle des Gleitsystems 3 liegen eigentlich vier Gleitmöglichkeiten, zufolge der in jeder der beiden Gleitflächen liegenden zwei Gleitrichtungen vor. Da es im folgenden aber nur auf jene Gleitsysteme ankommt, in denen die Schubspannung ein Maximum ist, wurde in jeder Prisme erster Art nur die günstiger, also der Projektion der Drahtachse näher liegende Gleitrichtung herangezogen.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur: Durch ein Versehen ist die Drahtachse ϑ in der Figur nicht eingezeichnet. Sie durchsticht die Lagenkugel in dem an den Äquatorbogen BF angrenzenden schraffierten Teil.

Prismenfläche erster Art als Gleitfläche hinzukommen und die Drahtachse durch eine Wackelbewegung sich längs des Größtkreises FC bewegen. Diese Bewegung müßte nun bis zur Erreichung der durch den Punkt S gegebenen Winkelhalbierenden der beiden wirkenden Gleitrichtungen fortdauern. Bereits vor Erreichung von S erlangt jedoch in einer Prisme zweiter Art die Schubspannung in der tetragonalen Achse einen höheren Wert, und die Gleitung würde daher nach dieser Fläche erfolgen, die Drahtachse sich also auf dem Meridian FC der tetragonalen Achse nähern. Auch für alle anderen Ausgangsorientierungen würde, wie aus der Figur ersichtlich ist, die Drahtachse mit fortschreitender Dehnung stets der tetragonalen Achse zustreben.

Dem entgegen wurden nun von H. Mark und M. Polanyi Fälle beobachtet, in denen sich durch Gleitung einer einzigen (010)-Fläche die Drahtachse der als Gleitrichtung aufgetretenen [101]-Richtung bis auf wenige Grade genähert hatte. Aus dieser Endlage folgt nun bereits, da die Ausgangslage der Drahtachse in dem Sektor BCF gelegen haben muß, aus dem obigen, daß sich das wirkende Gleitsystem (010) als Gleitfläche und [101] als Gleitrichtung bei der Dehnung wesentlich weniger verfestigt hat als das latente, kristallographisch gleichwertige System (100) und [011]. Wir finden hier somit dasselbe Ergebnis, wie wir es bei der Nachdehnung von Zn-Kristallen und — allerdings nur sehr schwach erkennbar — G. J. Taylor und C. F. Elam auch am Al-Kristall beobachtet haben.

V. Zusammenfassung.

1. Die Schubverfestigung der Basisgleitfläche von Zn-Kristallen bei der plastischen Dehnung wird untersucht. Nach Überschreitung der Streckgrenze steigt die Schubfestigkeit linear mit der Abgleitung an.

2. Die Schubverfestigung eines latenten Gleitsystems wird für den Fall der Prisme erster Art bei der Hauptdehnung von Zn-Cd-Mischkristallen bewiesen.

3. Die Schubfestigkeiten der zwei bisher am Zn-Kristall beobachteten Gleitsysteme, Basis und Prisme erster Art (jeweils mit einer diagonalen Achse erster Art als Gleitrichtung), verhalten sich im ungedehnten Kristall etwa wie 1 : 7,0. Auf Grund dieses Wertes wird eine Trennung der Orientierungen, die zu Basis- bzw. Prismenabgleitung führen, angegeben.

4. Die Untersuchung der Verfestigung wirkender und latenter Gleitflächen wird am Zn- und Sn-Kristall durchgeführt.

Der Verlauf der Hauptdehnung des Zn-Kristalles zeigt, daß sich die wirkende Basisgleitfläche erheblich stärker verfestigt als die (weniger dicht belegten) latenten Prismenflächen erster Art. Die Verfestigung der Basis überwiegt um so mehr, je rascher die Dehnung erfolgt. Die durch Prismenabgleitung vor sich gehende Nachdehnung zeigt, daß sich hier das wirkende Gleitsystem erheblich weniger verfestigt als ein latentes, kristallographisch gleichwertiges.

Die an gedehnten Sn-Kristallen beobachtete Endlage des Gitters zeigt ebenfalls für eines der an Sn gefundenen Gleitsysteme erheblich geringere Verfestigung des wirkenden als eines kristallographisch gleichwertigen, latenten.

Bei den Versuchen, soweit sie bereits 1925 im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt wurden, bin ich von Fräulein W. Schulz bestens unterstützt worden.

Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei —180°.

Von **A. Kronenberger** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1926.)

Das Absorptionsspektrum einer dünnen Benzolschicht, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt ist, wird mit einem Quarzspektrographen aufgenommen und das Spektrogramm ausphotometriert. Das bei Zimmertemperatur aus einer Anzahl diffuser Banden im Gebiet unterhalb 2700 Å bestehende Spektrum zerfällt bei — 180° in eine Reihe sehr viel schmalerer Einzelbanden, die eine große Ähnlichkeit mit den Banden der Benzoldämpfe erkennen lassen. Es werden verschiedene Schemata für die Entstehung der Teilbanden diskutiert, ohne daß vorläufig eine zuverlässige Entscheidung möglich erscheint.

Kürzlich hat A. L. Reimann[1]) gezeigt, daß das Fluoreszenzspektrum des festen Benzols, das bei 0° aus einer Reihe diffuser und annähernd äquidistanter Banden besteht, sich bei der Temperatur der flüssigen Luft in eine Anzahl sehr viel engerer Einzelbanden aufspaltet, so daß es eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes gewinnt. Eine vollständige Analyse dieser Banden gelang wegen ihrer geringen Lichtstärke nicht. Da die Absorptionsspektra des Benzols sowohl im dampfförmigen als im kondensierten Zustand mit den Fluoreszenzspektren ganz analog verlaufen, schien es darum aussichtsreicher, an Stelle der Fluoreszenz die Absorption des festen Benzols bei — 180° auf ihre spektrale Verteilung zu untersuchen. Man gewinnt dabei noch den Vorteil, daß, während für die Fluoreszenz eines Stoffes minimale Verunreinigungen eventuell eine ausschlaggebende Rolle spielen können, das Absorptionsvermögen sicher nicht wesentlich durch sie bedingt ist.

Das Absorptionsspektrum des flüssigen Benzols weist ebenfalls eine Folge ungefähr äquidistanter Banden auf, und zwar von so beträchtlicher Breite, daß sie unmittelbar aneinander zu grenzen scheinen.

In Fig. 1 ist eine von Henri[2]) veröffentlichte Photometerkurve für die Banden des flüssigen Benzols reproduziert, Fig. 3a zeigt die Photographie einiger dieser Banden (durch ▾ markiert), und in den Zwischenräumen zwischen ihnen die Hauptabsorptionsbanden des Benzoldampfes (durch · markiert), der in sehr geringer Konzentration gleichfalls in den Lichtweg gebracht worden war: man sieht, daß sie bei der gleichen Frequenzendifferenz um einen konstanten Betrag (etwa 16 Å) nach kürzeren Wellen zu verschoben sind.

[1]) Ann. d. Phys. **80**, 43, 1926.
[2]) Journ. de phys. et le Rad. **3**, 181, 1922.

Für die Aufnahmen der Absorptionsspektra diente als kontinuierlicher Hintergrund anfangs das Spektrum einer Wolframbandlampe, dann wegen ihrer größeren Lichtstärke das einer Wasserstoff-Geisslerröhre mit Quarzfenster; da auf besondere Reinheit des Füllgases kein Wert gelegt wurde, erschienen in allen Spektrogrammen, die mit der H_2-Röhre erhalten wurden, auf dem kontinuierlichen Untergrund — von Hahnfettdämpfen herrührend — einige Kohlenwasserstoffbanden sowie die Hg-Linie 2536,7, die als Markierungslinie für die Ausmessung der Platten verwandt werden konnten. Der Spektralapparat von Schmidt und

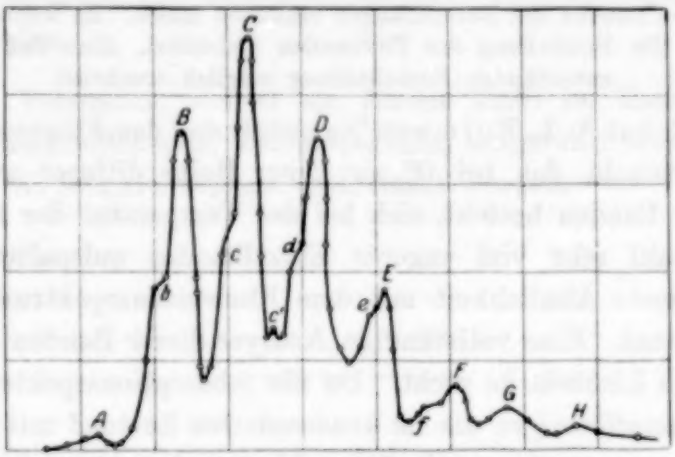


Fig. 1. Absorption im flüssigen Benzol bei 20°.

Haensch mit einem Cornuprisma aus Quarz lieferte in der Gegend von 2500 Å eine Auflösung von etwa 7 Å pro Millimeter.

Das Lichtabsorptionsvermögen des Benzols ist im kurzwelligen Ultraviolett so groß, daß schon bei einer Schichtdicke von 0,1 mm das Absorptionsspektrum unterhalb 2700 Å vollkommen kontinuierlich erscheint. Um hinreichend dünne absorbierende Schichten zu gewinnen, wurden daher (Fig. 2a) zwei planparallele Quarzglasplatten mit Hilfe von Drahtfedern fest aufeinander gedrückt, wobei sie jedoch durch Zwischenlegung eines Streifens Aluminiumfolie von 10 μ Dicke verhindert wurden, sich in ihrem unteren Teile direkt zu berühren. Der auf solche Weise gebildete Absorptionstrog saugte sich kapillar mit flüssigem Benzol voll, wenn er mit seinem unteren Rande in eine Benzol enthaltende Schale eingetaucht wurde. Sollte die Substanz im flüssigen Zustand untersucht werden, so mußte, um ein schnelles Verdampfen aus der Zelle zu verhindern, diese dauernd mit dem Benzolreservoir in Kontakt gelassen werden. Andernfalls wurde sie sofort nach der Füllung in ein Bad von flüssiger Luft gebracht, wo sie bis zum Beginn der Aufnahme verblieb.

Das Dewargefäß, das die flüssige Luft enthielt, bestand aus Quarzglas und war versilbert bis auf einen 20 mm breiten Streifen, der in etwa 5 cm Höhe über dem Boden einen Ring um den Becher bildete. In diesem Ringe waren einander gegenüberliegend planparallele Quarzfenster (im ganzen vier Platten) zum Durchtritt des Lichtes eingeschmolzen (Fig. 2 b). Während der Exposition durfte die Benzolzelle nicht ganz von flüssiger Luft umgeben sein, weil diese im gleichen Spektralgebiet wie das Benzol eine Anzahl ziemlich kräftiger Absorptionsbanden aufweist. Vielmehr wurde das Dewargefäß zunächst bis zu etwa zwei Drittel mit flüssiger Luft gefüllt und nach Einsetzen des Absorptionstroges oben mit Watte gut abgedichtet. Hierauf wurde so lange gewartet, bis die Luft bis zum unteren Rande des Fensters (wie in der Figur angedeutet) abgedampft war, und dann erst mit der Aufnahme begonnen. Wir überzeugten uns davon, daß in dem so vorgekühlten und durch die aufsteigende, frisch verdampfte Luft immer weiter gekühlten Raume die Temperatur höchstens um wenige Grad über den Siedepunkt des Sauerstoffs stieg, solange nur noch der Boden des Gefäßes mit Flüssigkeit bedeckt war; während der für eine Aufnahme benötigten Zeit (5 bis 15 Minuten) sank der Spiegel aber nie so weit.

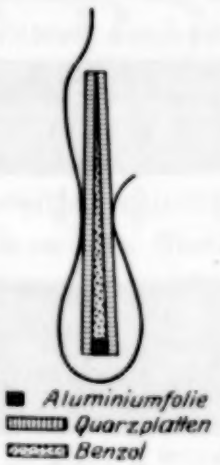


Fig. 2a.
Absorptionstrog.

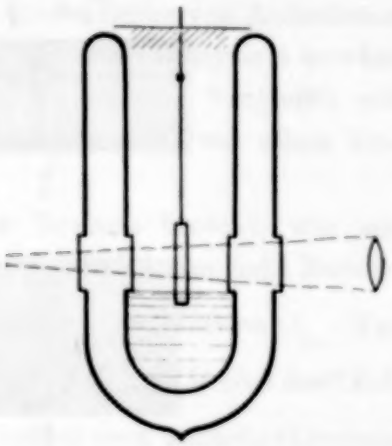


Fig. 2b.
Absorptionstrog im Temperaturbad.

Die von oben nach unten keilförmige Gestalt des Absorptionstroges war von besonderem Vorteil, solange mit dem annähernd linearen Bande der Wolframlampe als Lichtquelle gearbeitet wurde, da dieses vermittelst einer Linse durch das dicht vor dem Spektrographen stehende Absorptionsgefäß auf dem Spalt abgebildet wurde und also die auf die einzelnen untereinanderliegenden Punkte des Spaltes fallenden Strahlen ungleiche Schichtdicken durchsetzt hatten: so erhielt man in einer Aufnahme die Absorptionsspektra verschieden dicker Schichten, so daß man etwa im oberen Teile des Spektrogramms die schwächeren, im unteren die kräftigeren Banden besser erkennen konnte. Bei den Aufnahmen mit dem H_2-Rohre, das eine mehr flächenhafte Lichtquelle darstellt, wurde zu-

gunsten größerer Lichtstärke auf jede optische Abbildung und also auch auf diesen Vorteil verzichtet.

Zum Vergleich wurden schließlich auch noch Aufnahmen mit festem Benzol bei 0° gemacht, indem das Dewargefäß, nachdem die flüssige Luft ganz verdampft war, mit Eiswasser gefüllt wurde, sowie auch mit dampfförmigem Benzol. Zu diesem Zwecke wurde ein geschlossener Quarztrog

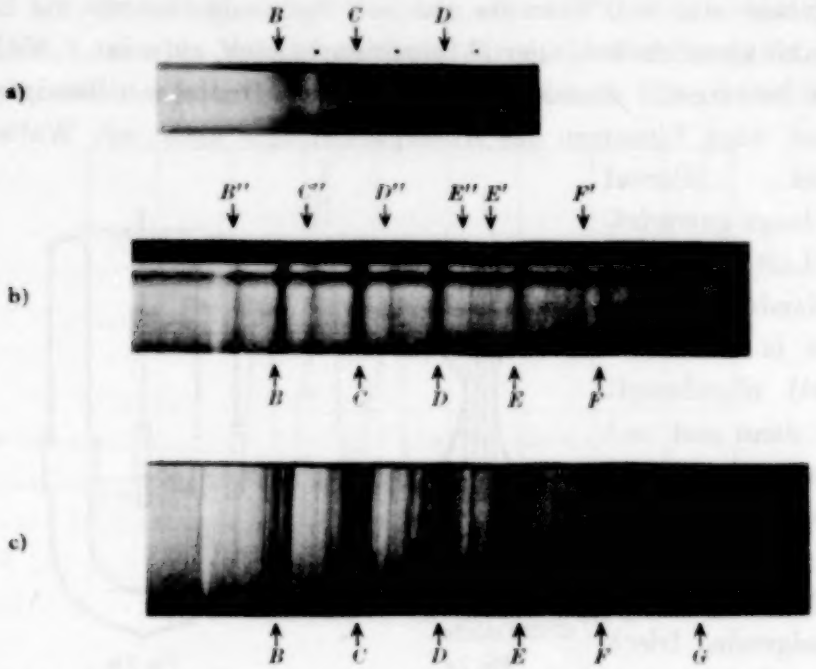


Fig. 3. Absorptionsspektrum von Benzol. a) flüssig, b) fest bei — 180°, c) Dampf.

von 1 cm Dicke verwandt, der einen Tropfen flüssigen Benzols enthielt und in dem die Dampfdichte durch entsprechend temperierte Wasserbäder reguliert werden konnte.

Die Aufnahmen mit festem Benzol von 0° ergaben gegenüber denen mit flüssigem Benzol von gleicher Temperatur keine merkliche Veränderung, so daß also ihretwegen auf Fig. 1 und das Spektrum *a* der Fig. 3 verwiesen werden kann. Spektra des festen Benzols bei — 180° und des Dampfes bei Zimmertemperatur ($p = 75$ mm) sind unter *b* und *c* in Fig. 3 wiedergegeben. Die Platten wurden unter dem Mikroskop ausgemessen, dann aber auch in Abständen von 0,1 mm mit Hilfe eines Czernyschen Thermoelements nebst Schleifengalvanometer durchphotometriert. Zwei dieser Photometerkurven sind in Fig. 4 und 5 reproduziert. Da es sich um Negative handelt, entsprechen die Maxima der Kurven, d. h. die größten Galvanometerausschläge, Maximis der Absorption im Benzolspektrum. Die Ausmessung der Kurvenmaxima stimmt

mit den direkt auf der Platte unter dem Komparator bestimmten Werten auf $\pm 0{,}1$ mm, also auf 0,7 Å überein — mehr war bei der relativen Unschärfe der Banden, wie sie für das feste Benzol charakteristisch sind, nicht zu erwarten; dabei dürften für die ausgeprägten Maxima die Bestimmungen aus den Photometerkurven, für die schwächeren Banden, vor allem wenn sie in der unmittelbaren Nachbarschaft einer sehr intensiven Bande liegen und sich in der Kurve nur als Wendepunkt andeuten, die direkten Ausmessungen etwas zuverlässiger sein. Die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Werte sind dementsprechend gemittelt. Die im Dampfspektrum gefundenen Banden sind innerhalb der Meßgenauigkeit in vollständiger Übereinstimmung mit den Henrischen Angaben, und da von Henri ja dieses Spektrum durch eine große Reihe von Aufnahmen bei sehr vielen verschiedenen Dampfdichten weitgehend analysiert worden ist, wurde darauf nur insoweit eingegangen, als es zum Vergleich mit dem Spektrum des festen Benzols von Bedeutung ist, was vor allem hinsichtlich der Intensitätsverteilung zutrifft.

Das Absorptionsspektrum des flüssigen Benzols besteht, wie aus Fig. 1 ersichtlich, im Gebiet zwischen 2700 und 2300 Å aus acht Banden (*A* bis *H*) im gegenseitigen Abstand von etwa $\Delta \frac{1}{\lambda} = 920\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nur die erste Bande *A* hat von der ihr zunächstliegenden Bande *B* eine merklich größere Entfernung $\left(\Delta \frac{1}{\lambda} > 1000\right)$, worauf später noch zurückzukommen sein wird; ihre Intensität ist sehr gering, um sie auf den Spektrogrammen zu erhalten, muß man sehr viel größere absorbierende Schichtdicken anwenden als für die anderen. Wir haben uns darum im allgemeinen auf die Untersuchung der kurzwelligen Banden beschränkt; die Photometerkurven erstrecken sich von *B* bis *F*, doch konnten wir auch *G* noch sicher ausmessen, und *H* ist auf manchen Platten ebenfalls einwandfrei zu erkennen. Bei Zimmertemperatur besitzen die Banden keine weitere Struktur bis auf eine bei jeder Bande sich wiederholende „Schulter" auf der Seite des langwelligen Abfalles (von Henri mit *b*, *c* ... bezeichnet). Bei Abkühlung auf — 180° bleiben die Hauptmaxima der Absorption an denselben Stellen im Spektrum erhalten, doch ziehen sie sich (bei den verwandten Schichtdicken) auf eine Breite von etwa 1 Å zusammen, und zwischen ihnen erscheinen eine Anzahl neuer sekundärer Absorptionsmaxima, die stellenweise auch wieder äquidistante Serien zu bilden scheinen, mit einer Frequenzendifferenz von $\Delta \frac{1}{\lambda} \sim 78\,\mathrm{cm}^{-1}$. Am deutlichsten erkennt man solche Serien in den Gebieten zwischen *E* und *D*

Tabelle 1. Absorptionsbanden des festen Benzols in Ångström.

Bezeichnung	λ	bei Henri	Bezeichnung	λ	bei Henri	Bezeichnung	λ	bei Henri
G	2327	2339	E''	2463		C_0	2556	
G'	2340			2467		C'	2561	
F	2377	2378	E_4	2471		C_1	2566	
F''	2391			2475		C_2	2572	
$(F_1$	2396)			2478		C_3	2576	
F_2	2400			2481		C''	2580	
F_3	2404		D	2488	2487		2583	
F'''	2408			(2492)			2595	
	2410		D_0	2497			2598	
	2412		D'	2502			2603	
F_4	2415		D_1	2506		B	2608	2607
	2420		D_2	2511			2612	
	2424			(2514)			2617	
	2427		D_3	2516			2622	
E	2432	2435	D''	2520			2626	
	(2436)			2525			2630	
E_0	2440		D_4	2527			2636	
E'	2445			2530			2639	
E_1	2449			2532			2645	
E_2	2454		C	2546	2547	B''	2647	
E_3	2458			(2551)				

sowie zwischen D und C. In Tabelle 1 sind alle gemessenen Wellenlängen zusammengestellt, wobei die in den einzelnen Teilbanden sich entsprechenden Einzelbanden mit gleichen Indizes versehen sind — jede Teilbande beginnt mit dem für sie charakteristischen, die Hauptbande markierenden Buchstaben ohne Index (G, F, E usw.). Einige weniger sichere Werte sind in Klammern gesetzt. In Tabelle 2 sind die Wellenzahlen der Banden, soweit dies gelingt, serienweise geordnet und die Frequenzendifferenzen mit eingetragen. — Ganz ähnlich ist die Struktur des Benzoldampf-Absorptionsspektrums, das ebenfalls aus einer Folge von Teilbanden besteht mit der konstanten Frequenzendifferenz $\Delta \frac{1}{\lambda} = 920\,\mathrm{cm}^{-1}$; jede Teilbande ist aus einer Anzahl von Einzelbanden zusammengesetzt, derart, daß jedesmal an ein sehr stark ausgeprägtes Maximum ($A, B, C \ldots$) nach längeren Wellen zu sich eine Reihe an Intensität schnell abnehmender schwächerer Absorptionsstreifen anschließt. Die Einzelbanden des Dampfes sind allerdings noch weit schmaler als die des festen Benzols bei -180^0, bei hinreichend niedrigem Dampfdruck erscheinen sie als ganz scharfe Linien [1]). Es sind daher, vor allem in der unmittelbaren

[1]) Es sei noch einmal betont, daß das ganze Bandensystem im Dampf gegenüber dem im festen Benzol nach kürzeren Wellen zu verschoben ist, und zwar um etwa $285\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Umgebung der Hauptbanden (B, C, D ...), sehr viel mehr deutlich getrennte Einzelbanden zu unterscheiden, und einige von diesen Banden konnte Henri durch geeignete Wahl der Dampfdichte vollständig in die von ihrer Feinstruktur herrührenden Linien auflösen.

Eine derartige Feinstruktur ist — sofern sie im Dampfspektrum wirklich, wie die Theorie annimmt, von der Molekülrotation herrührt — in den Absorptionsbanden des festen Benzols nicht zu erwarten. Wenn man Platten miteinander vergleicht, auf denen die Absorptionsbanden ungefähr gleich intensiv hervortreten und von denen die eine mit festem Benzol, die andere mit Dampf aufgenommen ist, so ist auf der letzteren, selbst wenn wegen zu großer Dampfdichte von der Feinstruktur keine Einzelheiten mehr zu erkennen sind, deutlich eine Abschattierung in den Einzelbanden wahrzunehmen, die auf ihren komplexen Aufbau schließen läßt; auf dem Spektrum des festen Benzols dagegen erscheinen auch die schwächeren Banden (besonders charakteristisch z. B. C_1, C_2, C_3) über ihre ganze Breite einheitlich mit symmetrischem Intensitätsabfall nach beiden Seiten. Man gewinnt den Eindruck, daß auch durch kleinere Schichtdicke oder größeres Auflösungsvermögen keine weiteren Einzelheiten mehr herauszubringen wären, es sei denn, daß durch noch stärkere Abkühlung die Einzelbanden in ihrer Breite noch mehr herabgesetzt werden könnten. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen dem Spektrum des Dampfes und dem des festen Benzols bei —180° bezieht sich auf die Intensitätsverteilung in den einzelnen Teilbanden. Beim Dampfe fällt die Intensität ziemlich gleichmäßig in jeder Teilbande vom Maximum aus nach größeren Wellenlängen hin ab, die Banden sind „nach Rot abschattiert". Die kurzwelligen Teilbanden G und H sind auch beim festen Benzol analog gebaut; in diesem Wellenlängenbereich kommen die beiden Spektra, wenn man die Platten mit einer entsprechenden Verschiebung von 16 Å aufeinanderlegt, fast vollkommen zur Deckung. Doch schon in der Teilbande E ändert sich das Bild, indem nach einem anfänglichen Intensitätsabfall über E' nach E_2 die Stärke der Einzelbanden wieder ansteigt, um bei E'' ein neues sekundäres Maximum zu erreichen (Fig. 4). In den weiter nach dem Sichtbaren zu gelegenen Teilbanden D und C treten die den Hauptmaximis benachbarten Banden D' und C' an Stärke noch weiter zurück, die Intensität der Einzelbanden sinkt unmittelbar rechts von den Hauptmaximis (D bzw. C) auf ein Minimum und steigt bis zu den sekundären Maximis D'' bzw. C'' stetig an, so daß etwa die zwischen D und C verlaufende Teilbande nicht mehr den Eindruck einer von D nach Rot, sondern einer von D'' nach Violett zu abschattierten

Bande macht. Die auf den Strecken zwischen C'' und B, D'' und C, E'' und D liegenden Einzelbanden sind in ihrer Anordnung durchweg viel weniger übersichtlich als die anderen und darum in Tabelle 2 nicht mit aufgenommen. Während die Banden G', F'', E'' sich im Dampfspektrum mit großer Intensität wiederfinden (bei Henri sind sie mit (:) bzw. mit den Seriennummern II, $p = 0$ bezeichnet), fehlt zu den Einzelbanden E'', D'', C'', B'' doch jedes Analogon, wie das auch aus einem Vergleich der Kurven in Fig. 4 und 5 deutlich hervorgeht.

Henri[1]) hat die Gesamtheit der von ihm ausgemessenen Benzoldampf-Absorptionsbanden dargestellt durch Gleichungen der Form:

$$\nu = \nu_0 + a \cdot n - (b p + b' p^2) - \alpha (m^2 - q^2). \qquad (1)$$

Dabei sind n, p, m, q Laufzahlen und es ist ferner $\nu_0 \sim 37000$, $a \sim 920$, $b \sim 160$, $b' = 2$ und $\alpha = 2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieses letzte Glied rührt von der Molekülrotation her und gibt die Feinstruktur der Einzelbanden wieder; die kleine Größe b' in dem dritten Summanden ist eingeführt, weil die Abstände zwischen den Einzelbanden innerhalb jeder Teilbande nicht streng konstant sind. Diese beiden relativ geringfügigen Zusatzglieder sollen im folgenden — da sie für die Darstellung des Spektrums im festen Benzol nicht in Betracht kommen — unberücksichtigt bleiben. ν_0 gibt wie üblich den Beitrag, den die Änderung in der Elektronkonfiguration, „der Elektronensprung", zur Frequenz liefert und der innerhalb eines ganzen Bandensystems konstant bleibt. Um alle Einzelbanden erfassen zu können, mußte jedoch Henri vier verschiedene nahe beieinander liegende Grundfrequenzen ν_0 (ν_0^{I}, ν_0^{II}, ...) einführen — eine an sich durchaus nicht unwahrscheinliche Annahme, indem sehr wohl im erregten Benzolmolekül vier benachbarte Elektronen-Energieniveaus existieren können, wie sie in einem Atomspektrum zum Auftreten von Quartetts Veranlassung geben würden. Durch die obige Gleichung werden also, von vier ν_0-Werten ausgehend, vier sich überlagernde Bandensysteme ν_{I}, ν_{II}, ... dargestellt. Die Parameter a und b schließlich mit den zugehörigen Laufzahlen n und p sind den Atomkernschwingungen im Innern des Moleküls zugeordnet. Rein formal gibt a die sich im Abstand von $920\,\mathrm{cm}^{-1}$ wiederholenden Teilbanden wieder, während durch b die Entfernungen zwischen den Einzelbanden innerhalb jeder Teilbande bestimmt werden. Henri setzt, wie schon erwähnt, $b \sim 160\,\mathrm{cm}^{-1}$; doch fällt das Seriensystem II sehr angenähert in die Mitte zwischen die Einzelbanden des Systems I, so daß man die beiden sehr gut auch als eine einzige Serie

[1]) l. c. Vgl. hierzu die nachträgliche Bemerkung 2 auf Seite 90.

mit dem Abstand $b \sim 80\,\mathrm{cm}^{-1}$ ansetzen könnte. Auf den von uns erhaltenen Aufnahmen scheint diese Deutung für das Dampfspektrum, noch

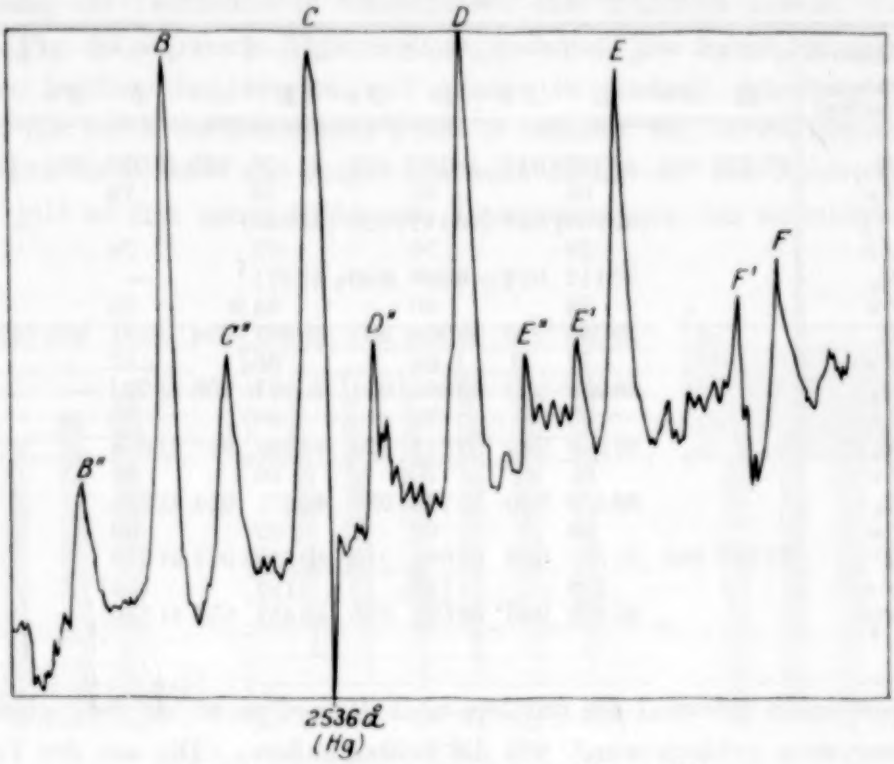


Fig. 4. Absorption im festen Benzol bei — 180°.

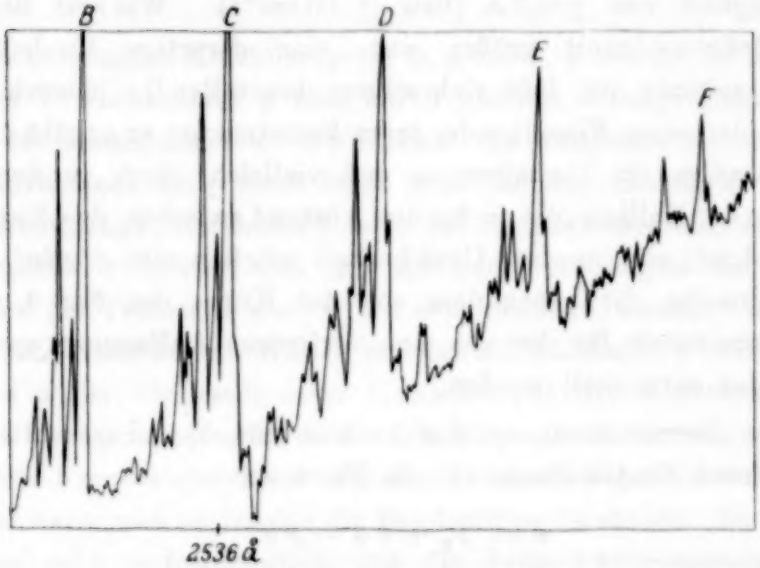


Fig. 5. Absorption im Benzoldampf.

mehr für das feste Benzol bei —180° die weitaus natürlichste — man vergleiche z. B. auf Fig. 4 etwa die Maxima D_1, D_2, D_3 oder E_1, E_2,

Tabelle 2.

Die Absorptionsbanden des festen Benzols bei -180^0.
Serienanordnung nach Wellenzahlen.

Einzelbanden	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$		$n = 5$
Bezeichnung R (Teilbanden)	B	$\Delta\nu$	C	$\Delta\nu$	D	$\Delta\nu$	E	$\Delta\nu$	F	$\Delta\nu$	G
R	38322	934	39266	913	40181	925	41106	933	42039	921	(42960)
$\Delta\nu$			66		69		68		74		
( )			(39200)	912	(40112)	926	(41038)		—		
$\Delta\nu$			78		76		67		74		
R_0			39112	924	40036	935	40971		—		
$\Delta\nu$			76		80		84		80		
R'			39036	920	39956	931	40887	924	4181	949	(42730)
$\Delta\nu$			77		64		66		87		
R_1			38959	933	39892	931	40821	903	41724		
$\Delta\nu$			90		79		84		70		
R_2			38869	944	39813	924	40737	917	41654		
$\Delta\nu$			61		79		66		69		
R_3			38808	920	39734	937	40671	914	41585		
$\Delta\nu$			60		63		82		69		
R''	37760	988	38748	923	39671	918	40589	927	41516		
[$\Delta\nu$			138		110		132		104]		
[$R_4^{(?)}$			38613	948	39561	896	40457	955	41395]		

E_3, von denen jedesmal die mittlere nach Henri nicht zu dem gleichen Bandensystem gehören würde wie die beiden äußeren. Die aus der Tab. 2 ersichtlichen Schwankungen in den $\Delta\nu$-Werten liegen ganz innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}7$ Å (bzw. $\pm 10\,\mathrm{cm}^{-1}$). Wieweit bei Henri, dessen Meßgenauigkeit größer war, eine derartige Umdeutung der Resultate zulässig ist, läßt sich schwer beurteilen[1]; immerhin beträgt die Breite der einen Einzelbande, deren Feinstruktur er angibt (Bande C), in Wellenzahlen 68 Einheiten, so daß vielleicht doch in der genauen Festlegung der Nullinie (die ja für den Abstand zwischen den Einzelbanden maßgebend ist) eine gewisse Unsicherheit möglich sein dürfte. Eine besondere Ursache, die neben dem von der Kurve der Fig. 4 gebotenen bloßen Augenschein für die von uns vertretene Auffassung spricht, soll im folgenden entwickelt werden.

Unter Vernachlässigung der kleinen mit b' und α multiplizierten Glieder nimmt die Gleichung (1) die Form an:

$$\nu = \nu_0 + n\,a - p\,b. \qquad (2)$$

[1]) Auch Reimann hat für das Fluoreszenzspektrum des Benzols zwei ineinandergreifende Seriensysteme mit der Frequenzendifferenz $160\,\mathrm{cm}^{-1}$ angenommen; seine Meßergebnisse lassen sich aber, wie seine Tabelle 1 zeigt, genau ebensogut durch eine einzige Bandenfolge mit dem halben Abstand darstellen.

Henri hat die doppelte Periodizität, die durch das Auftreten zwei wesentlich verschiedener Parameter a und b verursacht wird und in der Auflösung der Teilbanden in Einzelbanden zum Ausdruck kommt, durch das in Fig. 6a skizzierte Niveauschema gedeutet: die Kernschwingungsquanten besitzen im erregten und unerregten Zustand ganz ungleiche Größe, die durch die Konstanten a bzw. b definiert ist; für ein gegebenes n, etwa $n = 0$, also ein vorgeschriebenes Endniveau des Absorptionsaktes, gibt es eine ganze Reihe von Übergängen aus den verschiedenen

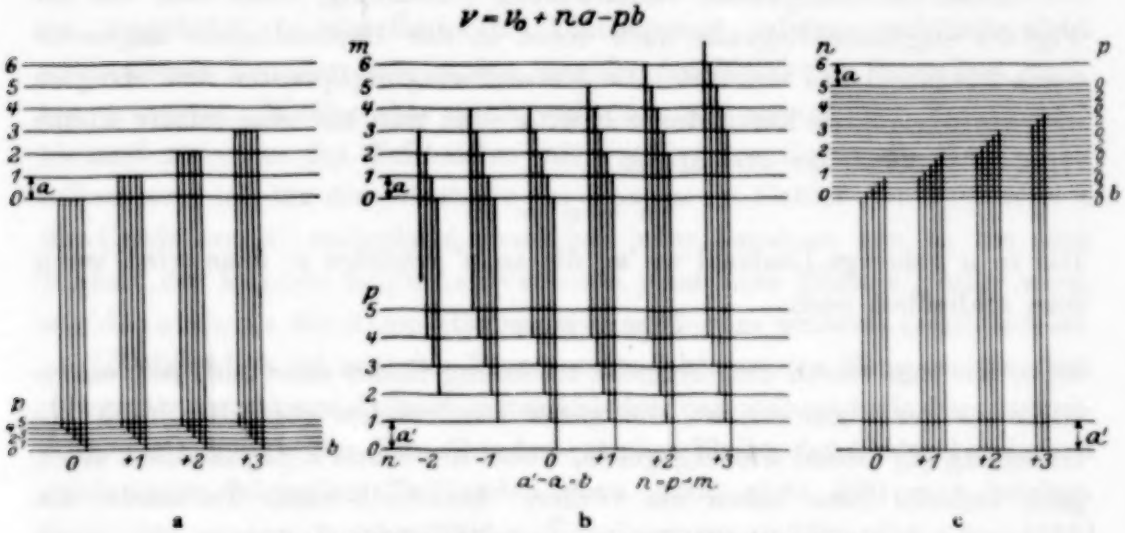


Fig. 6. Niveauschemata zur Deutung der Benzolbanden.

Niveaus des unerregten Moleküls ($p = 0$, $p = 1$, $p = 2, \ldots$), die jedesmal mit um 1 wachsendem p eine um b kleinere Übergangsenergie ergeben als die vorangehenden. So entsteht die Teilbande $n = 0$, deren stärkste Einzelbande bei $p = 0$ liegt, weil für den unerregten Zustand die Kernschwingungsquantenzahl $p = 0$ bei Zimmertemperatur die größte Wahrscheinlichkeit besitzt; von ihr aus gerechnet liegen die übrigen Einzelbanden der Teilbande $n = 0$ mit abnehmender Intensität nach dem Sichtbaren zu. Nach kurzen Wellen zu folgt auf die Bande $n = 0$, $p = 0$ im Abstand a die Teilbande $n = 1$, wieder mit der stärksten Einzelbande $p = 0$ beginnend und von da sich bis nahe an den Anfangspunkt der Teilbande $n = 0$ erstreckend oder ihn eventuell sogar überschneidend. Rein formal kann man so fraglos die Bandenfolge darstellen. Es ist allerdings kaum sehr wahrscheinlich, daß die Kernschwingungsquanten im erregten und im unerregten Molekül derart verschieden sind (920 cm^{-1} gegen 160 oder gar 80 cm^{-1}); ferner muß, weil bei dieser Auffassung für negative n kein Platz ist, die langwelligste Teilbande, die dem über-

haupt kleinsten möglichen Energiesprung entspricht, durch $n = 0$ bestimmt sein, und in der Tat hat auch Henri die sehr schwache Bande A mit der Laufzahl $n = 0$ versehen, obwohl kein Grund dafür anzugeben ist, daß der Übergang in den durch $n = 0$ gekennzeichneten Kernschwingungszustand des erregten Atoms besonders unwahrscheinlich sein soll. Und wie endlich dann die noch weiter nach langen Wellen zu gelegenen, in vielen Dingen den Absorptionsbanden ganz analogen Fluoreszenzbanden entstehen, bleibt ganz ungeklärt.

Diese Schwierigkeiten verschwinden vollständig, wenn man das der Fig. 6b zugrunde liegende auch sonst in der Bandentheorie angenommene Niveauschema einführt: Die Kernschwingungsquanten des erregten und des unerregten Zustandes a bzw. a' sind nur um eine relativ kleine Größe b voneinander verschieden:

$$a' - a = b.$$

Die zu a gehörige Laufzahl sei m, die zu a' gehörige p; dann wird, wenn man schließlich noch

$$m - p = n$$

setzt, wie man durch eine einfache Rechnung findet oder auch mit einem Blick aus der Figur ersieht, die ganze Bandenfolge ebenfalls durch die Gleichung (2) formal wiedergegeben, wobei nur b und n physikalisch einen ganz anderen Sinn haben als vorher. Innerhalb einer Teilbande, die wieder durch die Konstanthaltung von n charakterisiert wird, ist nicht mehr das durch den Absorptionsakt zu erreichende Endniveau immer dasselbe, sondern die Differenz zwischen der Kernschwingungszahl im unteren und im oberen Zustand bleibt unverändert: und der Abstand zwischen benachbarten Einzelbanden ist durch die Differenz $a' - a$ zwischen den Kernschwingungsquanten in den beiden Zuständen gegeben. Die Teilbande $n = 0$ besteht also jetzt aus den durch die folgenden Übergänge $p \to m$ bestimmten Einzelbanden: $0 \to 0$, $1 \to 1$, $2 \to 2, \ldots$, die Teilbande $n = 1$ aus den Einzelbanden $0 \to 1$, $1 \to 2$, $2 \to 3, \ldots$ usw. Jedesmal ist die erste Einzelbande, die von $p = 0$ ihren Ausgang nimmt, am intensivsten, die folgenden schließen sich mit abnehmender Intensität auf der Seite größerer Wellenlängen an sie an; die Frequenzdifferenz zwischen den Teilbanden aber ist durch a, d. h. durch die Größe des Kernschwingungsquants im erregten Zustand festgelegt. Diese schematische Deutung leistet also mit einer plausibleren Annahme über die relative Größe der Kernschwingungsquanten im erregten und im unerregten Zustand alles, was die Henrische Darstellung gab; sie leistet aber noch wesentlich mehr.

Jetzt haben nämlich auch noch negative n-Werte einen Sinn, sie besagen, da nun $n = m - p < 0$ werden soll, daß für die betreffenden Übergänge $m < p$ sein muß; das hat aber, da m und p selbst immer nur $\geqq 0$ sein können, zur Voraussetzung, daß für eine Bande mit negativem n alle $p \geqq |n| > 0$ sind, d. h. die Teilbande $n = -1$ beginnt mit $p = 1$, die Teilbande $n = -2$ mit $p = 2$ usw. (vgl. die linke Hälfte der Fig. 6 b!). Somit besitzen die Teilbanden, die von der Bande $n = 0$ aus nach längeren Wellen zu liegen, in der Absorption nur geringe, für die größeren Werte von $-n$ schnell verschwindende Intensität, während sie umgekehrt in der Emission (Fluoreszenz) infolge praktisch nicht vorhandener Reabsorption in den umgebenden Molekülen besonders stark hervortreten. Weiter aber wird, während, wie gesagt, der Frequenzenabstand zwischen den Teilbanden mit positivem n durch die Größe von a bestimmt ist, für die Abstände der Banden im Gebiet der negativen n die Größe von a' maßgebend, weil bei jeder Zunahme von $|n|$ um eine Einheit der kleinste mögliche Wert von p um eine Einheit größer wird, wie das auch aus der linken Hälfte der Fig. 6 b ohne weiteres ersichtlich ist.

Tatsächlich ist nun das Fluoreszenzspektrum des Benzols von dem Absorptionsspektrum dadurch unterschieden, daß, während die Frequenzendifferenz zwischen den Einzelbanden erhalten bleibt, der Abstand zwischen aufeinander folgenden Teilbanden etwa 1000 statt 920 cm^{-1} beträgt. Nach den soeben durchgeführten Überlegungen müßte also $a' = 1000$ und $a = 920$ sein und somit $a' - a = b = 80$. Sollte diese numerische Übereinstimmung kein bloßer Zufall sein, so wäre also, wie es oben schon angenommen wurde, die Frequenzendifferenz zwischen den Einzelbanden wirklich $b = 80$ und nicht $= 160\ cm^{-1}$ zu setzen. Henris langwelligste Absorptionsbande A besitzt nicht nur sehr kleine Intensität, sondern auch von B einen sehr viel größeren Abstand[1]) als B von C, C von D usw.; danach dürfte A bereits eine Bande mit negativer Laufzahl ($n = -1$) sein, und B, die nach der Photometerkurve kräftigste unter allen Absorptionsbanden, müßte die Laufzahl $n = 0$ erhalten. Endlich ist in die im Spektrum des festen Benzols mit B'' bezeichnete Einzelbande, dem Gesamtverlauf der Intensitätsverteilung folgend, sicher in die Serie $E'' - D'' - C''$ einzuordnen; während aber zwischen diesen die Frequenzendifferenz durchweg ~ 920 bleibt, springt der Abstand $C'' - B''$ plötzlich auf 990. Darum muß man vielleicht annehmen, daß B'' in

[1]) Da die Bande A nicht nur schwach, sondern auch diffus ist, ist der genaue Wert von $\Delta\nu\ (A - B)$ nicht ganz sicher, doch scheint er sicher über 1000 zu liegen.

Wahrheit zur Teilbande A, dementsprechend dann aber auch C''' zu B, D'' zu C usw. gehört.

Eine sprungweise Veränderung der Frequenzendifferenz beim Übergang von den kurzwelligeren Absorptionsbanden zu den langwelligeren Fluoreszenzbanden findet sich auch bei ganz anderen Substanzen wieder, so bei den Uranylsalzen, und ließe sich dort wohl auf dieselbe Weise erklären. Nur die letzten Teilbanden des Absorptions- bzw. die ersten Teilbanden des Fluoreszenzspektrums überdecken sich in all diesen Fällen und sind daher „umkehrbar"; ob, während das Nichtvorhandensein langwelligerer Absorptionsbanden ($n < 0$) nun verständlich erscheint, das Fehlen von Fluoreszenzemission in den eigentlichen Absorptionsbanden ($n > 0$) ausschließlich auf die Reabsorption eventuell primär ausgelöster Fluoreszenz zurückzuführen ist, mag noch dahingestellt sein. Eine solche Hypothese ist übrigens schon sehr früh von J. Stark ausgesprochen worden, um die stets beobachtete Verschiebung der Fluoreszenzbanden gegenüber den Absorptionsbanden von Farbstofflösungen zu erklären.

Wenn anscheinend durch die hier vorgeschlagene Deutung die bei der Lichtabsorption und Fluoreszenz des Benzols auftretenden Erscheinungen weitgehend und sogar quantitativ dargestellt werden können, so bleibt eine Schwierigkeit, auf die noch hingewiesen werden muß, weil sie vielleicht die ganze Deutung illusorisch macht. Diese nimmt nämlich für die wenn schon wenig intensiven so doch beobachtbaren Absorptionseinzelbanden mit $p > 0$, die sich manchmal bis $p = 8$ erstrecken, an, daß sie von Kernschwingungs-Energieniveaus im unerregten Atom ihren Anfang nehmen, deren Quantenzahlen gleich 1, 2, ..., 8 sind. Schon bei Zimmertemperatur ist aber das Vorkommen so hoher Quantenzahlen für ein der Wellenzahl 1000 (und selbst dem von Henri angenommenen $1/\lambda = 160$) entsprechendes Kernschwingungsquant kaum denkbar, und noch viel unwahrscheinlicher wird es im festen Kristall bei -180^0; und bei der großen Ähnlichkeit der beiden Spektra wird man wohl das Auftreten der Einzelbanden in beiden auf die gleiche Ursache zurückführen müssen. Macht man die im entgegengesetzten Sinne am weitesten gehende, aber nicht unplausible Voraussetzung, daß bei -180^0 Kernschwingungen von der angegebenen Größe praktisch ganz abgestorben sind, daß also dort nur ein einziges durch $n = 0$, $p = 0$ charakterisiertes Energieniveau existiert, so muß man die gesamte Differenziertheit des Absorptionsspektrums mit seiner doppelten Periodizität in die verschiedenen Niveaus des erregten Zustandes verlegen. Es ist an sich durchaus wahrscheinlich, daß im Benzolmolekül nicht nur eine Sorte von Kernschwingungen

möglich ist, sondern deren mehrere, etwa zwei von wesentlich verschiedenem Energieinhalt, die z. B. von den Bindungen C—C und C—H herrühren könnten. Der einen entspreche das Schwingungsquant $a = 920$, der anderen $b = 80$ (oder auch 160, da jetzt die für 80 sprechenden Gründe nicht mehr in Betracht kommen). Dann erhält man das in Fig. 6c angegebene Schema für die Entstehung der Absorptionsbanden, die jetzt alle im selben Nullniveau ihren Ursprung haben. Dieses Schema zeigt aber sofort einen augenfälligen Nachteil gegenüber den beiden anderen: es fehlt eben, weil das Ausgangsniveau jetzt allen Banden gemeinsam ist, der eindeutige Grund dafür, daß in jeder Teilbande eine Einzelbande (die mit $p = 0$ normierte) alle anderen an Intensität so sehr überragt; um ihn zu gewinnen, muß man die ganz willkürliche Hypothese einführen, daß, während Übergänge $0 \to 1$ (B), $0 \to 2$ (C), $0 \to 3$ (D) für n praktisch gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, $0 \to 0$ (A) dagegen vielleicht relativ selten vorkommt[1]), umgekehrt für die p die Übergänge $0 \to 0$ bei weitem am häufigsten auftreten. Glieder mit negativem n haben bei dieser Darstellungsweise den Sinn, daß sie zu höheren n-Niveaus des unerregten Moleküls gehören, und wenn man wieder für das Kernschwingungsquant im unteren Zustand einen anderen Wert $a' \gtrless a$ annimmt, gelangt man auch wieder zu einer sprunghaften Änderung der Teilbandenabstände beim Übergang zu negativen n-Werten. Der vorher gewonnene quantitative Zusammenhang zwischen der Größe dieses Sprunges und der Frequenzendifferenz b zwischen den Einzelbanden fällt aber jetzt weg. Die nach dem Schema 6c gebildeten Teilbanden sind nicht nach langen, sondern nach kurzen Wellen zu abschattiert, d. h. die Einzelbande $p = 0$ ist die langwelligste in jeder Teilbande mit vorgegebenem n. Das entspricht für das Dampfspektrum des Benzols sicher nicht den Tatsachen, ebenso auch nicht für den mit jenem sich deckenden kurzwelligeren Teil des Absorptionsspektrums im festen Benzol — möglicherweise dagegen dem langwelligeren Teil des letzteren.

Die bei aller Ähnlichkeit bestehenden charakteristischen Unterschiede zwischen den beiden Spektren vermag keine der vorgeschlagenen Deutungen wiederzugeben; vielleicht ist durch Kombination der Schemata b und c derartiges zu erreichen, es mögen aber auch die hier zugrunde gelegten Vorstellungen noch viel zu primitiv und die Schwingungsmöglichkeiten zwischen den das Molekül bildenden zwölf Atomen weit komplizierter

[1]) Es kann natürlich auch hier der Übergang $0 \to 0$ ($n = 0$) der Bande B zugeschrieben werden; dann ist wieder A mit $n = -1$ durch den Übergang $1 \to 0$ charakterisiert.

sein. Aus den bisher vorliegenden Beobachtungen über das ultrarote Spektrum des Benzols ist hierüber auch noch keine sichere Aufklärung zu gewinnen. Die dahin zielenden Untersuchungen von Ellis, die gesamte langwellige Benzolabsorption auf zwei Kernschwingungsfrequenzen (die er eben der C—C- und der C—H-Bindung zuschreibt) zurückzuführen, scheint noch allzuviel Hypothetisches zu enthalten [1]). Coblentz nennt zwar im Ultrarot eine sehr kräftige Absorptionsbande bei etwa 9,8 μ, die allenfalls der von uns angenommenen Kernschwingungszahl 1000 entsprechen könnte, daneben aber noch eine Anzahl weiterer Banden, so vor allem eine zweite von ebenso großer Intensität bei 14,5 μ, die in den ultravioletten Spektren nicht ihr Gegenstück findet. Im langwelligen Ultrarot zwischen 50 und 150 μ, in das die den Schwingungszahlen 80 oder 160 zugeordneten Wellenlängen fallen, liegen Messungen über das Absorptionsvermögen des Benzols überhaupt noch nicht vor [2]).

---

[1]) Die Versuche von March [Phil. Mag. (6) **49**, 1206, 1925], die ultravioletten Banden des Benzols aus den ultraroten abzuleiten, müssen auch noch als recht schwach fundierte Hypothesen angesehen werden.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Erst nachträglich ist uns bekannt geworden, daß Henri neuerdings (in seinem Buche „Structure des Molécules", Paris 1925, Kap. V) seine Messungen über das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes wesentlich anders interpretiert als in seiner älteren Arbeit; seine neue Deutung deckt sich in der Hauptsache mit der im Schema c unserer Fig. 6 veranschaulichten, nur daß er noch eine dritte Kernschwingungsfrequenz (Wellenzahl 121) annimmt. Es bleiben daher alle prinzipiell gegen das Schema c erhobenen Einwände auch hier bestehen; es fehlt aber darüber hinaus bei Henris jetziger Darstellung, da ausdrücklich (S. 111) die Kernschwingungsfrequenzen im erregten und im unerregten Molekül als identisch angenommen werden, jede Erklärung für den Unterschied zwischen den Teilbandenabständen im Absorptions- und im Emissionsspektrum; weiter muß Henri für seine eine Kernschwingungsart (162 cm^{-1}) weit überwiegend negative Laufzahlen einführen, d. h. die Mehrzahl der Moleküle muß, was diese Kernschwingung angeht, im Normalzustand eine das Temperaturgleichgewicht weit übersteigende Energie enthalten. Und schließlich muß doch darauf hingewiesen werden, daß, wenn Henri mit Hilfe von nur zwei Grundfrequenzen (ν_I und ν_{II}) durch seine neue Gleichung

$$\nu_I = 37\,483{,}5 + n\,924 - p\,164{,}5 + q\,121$$
$$\nu_{II} = 38\,612{,}4 + n\,921{,}7 - p\,162 + q\,121$$

seine Meßresultate ebensogut oder vielleicht noch besser wiedergeben kann als durch die ältere [Gleichung (1) in unserer Arbeit] mit vier Grundfrequenzen, die tatsächlich schon überraschend gut mit den gemessenen Zahlen übereinstimmte, zum mindesten sehr wahrscheinlich sich noch andere Gleichungen werden aufstellen lassen, die formal dasselbe leisten und dabei von den wirklichen physikalischen Vorgängen ein vollkommeneres Bild geben. Wir möchten durch diese Anmerkung keinesfalls Henris großes Verdienst herabsetzen, der als erster das so sehr komplizierte Spektrum nicht nur des Benzols, sondern auch vieler seiner Derivate ganz aufgelöst und zum mindesten den Weg zu seiner Analyse gewiesen hat.

Als gesichertes Ergebnis aber kann es jedenfalls gelten, daß diejenigen für das Benzolmolekül charakteristischen Atomkernschwingungen, die das Auftreten der Teil- und Einzelbanden im Absorptionsspektrum des Dampfes verursachen, im wesentlichen unverändert auch dann noch erhalten und kaum weniger scharf definiert sind, wenn die Moleküle sich im Kristallverband befinden, sofern nur durch hinreichend tiefe Temperaturlage dafür gesorgt ist, daß die Störungen durch Nachbarmoleküle möglichst gering werden. Eine Verbesserung in diesem Sinne, und damit vielleicht auch eine weitere Klärung der Verhältnisse, ist durch einen Übergang zu noch tieferen Temperaturen zu erwarten. Dahin zielende Versuche unter Verwendung von flüssigem Wasserstoff an Stelle der flüssigen Luft sind im Gange.

Ein Teil der in dieser Arbeit verwandten Apparate sind aus Mitteln beschafft, die der eine von uns der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft verdankt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1926.

Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Anordnung von Protonen und Elektronen in den Atomen.

II. Mitteilung.

Von **Hugo Stintzing** in Gießen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1926.)

1. Verfasser begründet die Aufstellung und Deutung seines Tetraederschemas mit seiner Bedeutung als deduktive Arbeitshypothese für eine noch fehlende Kernstrukturtheorie. Eine solche sollte unabhängig von der Frage nach den Kräften im Kern aufgestellt werden. 2. Verfasser erweitert sein Tetraederschema durch Hinzunahme der Elektronen. Auch die Elektronen ordnen sich nach Tetraedersymmetrie. Für den sukzessiven Einbau neuer Einheiten wählt Verfasser, dem Vorschlag Reinickes entsprechend, die vier dreizähligen Tetraeder-Symmetrieachsen an Stelle der drei zweizähligen Hauptachsen. Welches der beiden zulässigen Achsensysteme zu wählen ist, wird später an Hand experimenteller Tatsachen zu entscheiden sein. 3. Die erweiterten Schemata zeigen, weshalb Elemente mit der Masse 2, 3, 5, 13 und 21 nicht wahrscheinlich sind, während sie alle anderen zulassen, einschließlich der Isotopen. Für die Nachprüfung der Isotopentheorie wird ein experimenteller Weg angezeigt. 4. Das Gesamtschema sieht ein Element Nr. 93 als wahrscheinlich voraus. Für seine Auffindung werden einige Anhaltspunkte gegeben.

1. Veranlassung zur Aufstellung der Kernschemata. In einer ersten Mitteilung[1]) wurden Zahlenbeziehungen im natürlichen System aufgezeigt, die dem periodischen Gesetz 2, 8, 18, 32 einen vertieften Inhalt geben, indem sie an die Stelle empirischer Zahlen ein mathematisches Gesetz setzen.

Es war schon früher vom Verfasser dargelegt worden, daß das periodische Gesetz eine Reihe 2. Ordnung darstellt[2]), welche grundsätzlich aus einer arithmetischen Reihe 3. Ordnung ableitbar sein müsse. Und hierzu war allgemein darauf hingewiesen worden, daß Reihen 3. Ordnung räumliche, solche 2. Ordnung flächenhafte Gebilde zum Ausdruck bringen. Und zwar ergeben die Glieder der Reihen 3. Ordnung die Anzahl gleicher Körpereinheiten, welche aneinandergebaut werden müssen, um zu dem jeweils größeren, geometrisch dem Anfangskörper ähnlichen Gebilde zu gelangen. Reihen 2. Ordnung bedeuten als Differenzreihen derjenigen

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 686, 1925.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **107**, 157, 1923. Wenn in der oben angeführten Mitteilung gelegentlich die Reihe 2, 8, 18, 32 als 3. Ordnung angesprochen wurde, so war dies kein Irrtum, sondern eine vielleicht nicht ganz korrekte, abgekürzte Ausdrucksweise für das Gesamtgesetz. Damit erledigt sich wohl eine Anmerkung Reinickes in ZS. f. Phys. **37**, 210, 1926.

3. Ordnung den Zuwachs, also z. B. die Zahl der um den Anfangskörper herumgebauten Einheiten und somit den Inhalt der Oberfläche. Daß diese allgemeinen Gesetzmäßigkeiten eine Bedeutung für den Bau der Atome haben dürften, lag somit sehr nahe. Aber erst als es Verfasser gelang zu zeigen, daß das periodische Gesetz eine Differenzenreihe ist, die sich aus der Reihe der Tetraederzahlen ergibt, wenn man jedes zweite Glied der Tetraederreihe zählt, war das spezielle Baugesetz gefunden, das im natürlichen System vorwaltet:

Tetraeder Zahlen	1	4	10	20	35	56	84	120	R. 3. Ordn.
1. Differenzreihe			16		36		64		„ 2. „
gleich den Quadratzahlen			4^2		6^2		8^2		„ 2. „
gleich den doppelten Periodizitätszahlen			2 . 8		2 . 18		2 . 32		„ 2. „

Da sich nun auch zeigen ließ, daß nicht nur, wie aus dem Vorstehenden folgt, die Ordnungszahlen, sondern auch die Atommassen der Elemente in den Vertikalgruppen des natürlichen Systems der Tetraederreihe folgen, wurden unter Zugrundelegung der Proutschen Theorie und unter Berücksichtigung größtmöglicher Symmetrie Schemata für die Protonenanordnung in den Atomen sämtlicher Elemente aufgestellt. Da diese Schemata ohne Rücksicht auf die wirksamen Kräfte gegeben wurden, beanspruchten sie keineswegs als Modelle zu gelten, was übrigens bis heute noch, außer etwa für Wasserstoff, von keiner Seite beansprucht werden kann.

Während sich gegen die Zahlenbeziehungen selber naturgemäß keinerlei Einwände erhoben, wurde ihre Deutung durch die Schemata im allgemeinen abgelehnt[1]). Aber es wurden auch keine anderen Deutungsversuche gegeben. Dagegen fragte man, welche Veranlassung vorliege, Kernstrukturen aufzustellen, um die chemischen Eigenschaften aus diesen abzuleiten, statt wie bisher aus den Außenelektronen.

Hierauf muß zunächst ganz generell geantwortet werden, daß die Auffindung einer Zahlenbeziehung so elementarer und fundamentaler Natur einer Deutung in jedem Falle bedarf.

Läßt sich aber auch aus diesen Beziehungen ein Anhaltspunkt für die Atomstruktur gewinnen, der bis zu einem gewissen Grade unsere heutigen Auffassungen bestätigt, zum Teil sie unberührt läßt, zum Teil darüber hinausgeht, so tragen diese auf deduktivem und von den bisher bekannten unabhängigem Wege gefundenen Ergebnisse unter allen Umständen

[1]) In Zuschriften sowie privaten oder öffentlichen Diskussionen verschiedener Gauvereine der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

zur Klärung der noch heiß umstrittenen Auffassungen über den Atombau selber bei.

Der gegenwärtige Standpunkt der Atomtheorie begnügt sich mit der Beantwortung der Frage nach der Kernladung, welche die Zahl der Elektronen regelt, und nach der Anordnung der Außenelektronen, welche die chemischen Eigenschaften bedingt. Er macht somit halt an einer Stelle, welche willkürlich durch den Stand der Erfahrungen gegeben ist. Auch der Verfasser hat betont, daß für eine experimentelle Erforschung der Kernstruktur zurzeit noch die Grundlagen fehlen. Die Auffindung der gleichen Zahlengesetze für die Elektronen und die Atommassen zwingen aber geradezu zu der Vermutung, daß ihnen beiden ein gleiches Baugesetz zugrunde liegt. Die Tetraederreihe bedeutet, wie oben gezeigt, ein derartiges Baugesetz, wenn man ihren Zahlen einen physischen Inhalt gibt. Am besten kennzeichnet vielleicht folgende Gegenfrage das Problem: Will man Atomen mit geometrisch ähnlichen Oberflächen (Elektronenanordnung) geometrisch verschiedene Innenkörper (Kernfiguration) zugrunde legen oder ist es wahrscheinlicher, daß selbst Kerne verschiedenen Masseninhaltes (Familienglieder) nur deshalb zu Atomen mit ähnlicher Elektronenanordnung führen, weil die Protonen in ihnen eine geometrisch ähnliche Anordnung aufweisen? Daß man bestimmten Kernladungszahlen nicht nur bestimmte Elektronenzahlen, sondern sogar bestimmte wiederkehrende Elektronenkonfigurationen zuschreibt, geschieht rein empirisch auf Grund des natürlichen Systems. Wenn nun auch die Tetraederreihe in ihrer Bedeutung für das natürliche System gleichfalls empirisch und erst nach der Entdeckung des Systems gefunden wurde, so hätte jedoch auch erst die Tetraederreihe als Bauprinzip postuliert werden können, und es hätte sich aus ihr das natürliche System deduktiv entwickeln lassen mit geometrisch ähnlichen Atomoberflächen bei denjenigen Elementen, die wir heute in den Familien zusammenfassen. Es ist somit naheliegend, diesen deduktiven Weg nunmehr als Arbeitshypothese auch für das Atominnere zu beschreiten.

Dem Verfasser scheint der Stand der Kernforschung auf einem ähnlichen Punkte angelangt zu sein, auf dem die Mineralogie vor der Laueschen Entdeckung stand: Man kannte die Oberflächen der Kristalle und man kannte den Inhalt an chemischen Massenteilen (Atomen, Ionen, Molekülen). Man stellte rein deduktiv eine Strukturtheorie auf, die experimentell erst nach Laue nachgeprüft werden konnte. Aber man kannte und kennt noch immer nicht die Kräfte im Kristall. Unsere Parallele: Wir kennen heute angenähert Größe und Oberfläche der Atome und eben-

falls den chemischen Inhalt des Kernes genau. Die Kernstrukturforschung entbehrt noch eines Laue-Experimentes. Ob wir die Kräfte im Atom eher kennen werden als seine Kernstruktur? Aber letztere entbehrt noch einer Strukturtheorie. Ja, Verfasser möchte glauben, daß es den Versuch lohnen würde, die Kernstrukturfrage als kristallographisches Problem anzufassen, um sie auf das Niveau einer strengen Theorie erheben zu können. Dem stehen aber Bedenken entgegen, die sich vielleicht hauptsächlich aus dem Vorurteil gegen eine statische Lösung ergeben, weil die dynamischen Lösungen auf Grund ihrer hervorragenden Leistungen für die spektroskopischen Tatsachen heute bei weitem und mit Recht vorgezogen werden.

Indessen sei hier doch auf eine der wichtigsten Ausnahmestellungen näher eingegangen, die auf Grund langjähriger und bis auf das Jahr 1902 zurückreichender Forschungen G. N. Lewis[1]) einnimmt. Nachdem er die Gegensätze zwischen der chemisch-statischen und der physikalisch-dynamischen Auffassung dargelegt hat, macht er einen Versuch, beide zu vereinigen. Dies führt zu seiner halb-statischen Theorie, deren Hauptzüge hier angeführt seien:

1. Für ein Einzelatom mit Einzelelektron wird die Bohrsche Theorie quantitativ übernommen.

2. Für Systeme mit mehreren Kernen sowie mehreren Elektronen wird auf Grund magnetischer Erscheinungen eine kreisende Bewegung der Elektronen angenommen, wobei der Atomkern nicht das Bahnzentrum sein muß.

3. Diese Elektronen[2]) nehmen feste Lagen zueinander und zu den Kernen ein. Lageänderungen sind mit Energieänderungen verbunden.

4. Bei Lageänderungen der Elektronen(bahnen) wird Strahlung nach dem Bohrschen Prinzip emittiert.

5. Die Elektronen(bahnen) sind um den Kern in konzentrischen Schalen angeordnet. Die Elektronen auf der äußersten Schale werden als Valenzelektronen angesprochen. der übrige Teil des Atoms wird als Kern bezeichnet.

Es sei gestattet, die weiteren Annahmen und Schlüsse dieser Theorie an dieser Stelle nicht weiter zu verfolgen, insbesondere soll auch im folgenden über die Kräfte nichts ausgesagt werden, während Lewis hierüber

---

[1]) Siehe z. B. G. N. Lewis: Valence and The Structure of Atoms and Molecules 1923.

[2]) Diese werden von Lewis als pars pro toto für die Bahn als ganzes angesprochen.

Festsetzungen macht. Dem Verfasser scheinen aber gerade die angeführten Züge der Lewisschen Theorie das vorauszunehmen, was er am Schlusse der 1. Mitteilung andeuten wollte: eine Vereinigung der statischen mit der dynamischen Auffassung. In der Ausdrucksweise des Verfassers würde dann der unter 3. angeführte Satz von Lewis erweitert lauten: Die Elektronenbahnen nehmen feste Lagen ein, welche durch die Lagen der Protonen im Kern bedingt werden. Insofern gehen also die Schemata des Verfassers über Lewis' Auffassung hinaus.

Inzwischen hat Richard Reinicke wertvolle Beiträge zu dem Kernbauschema des Verfassers veröffentlicht[1]). Der wesentlichste Vorschlag, den er macht, ist der, auch für die Elektronenhülle tetraedrischen Aufbau anzunehmen. Und er ist der Meinung, daß Verfasser diesen Schluß nicht gezogen habe. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß Verfasser in der ersten Mitteilung ausdrücklich nur die Lagerung der Massen behandelt hat und die Frage der Elektronen nur im Ausblick streifen wollte. In diesem aber heißt es: „... werden die Elektronenbahnen nach Form und Lage von der Lagerung der Einzelprotonen oder Protonengruppen beeinflußt. Die Kernstruktur, also die Lagerung der Massenteilchen, ist somit das Primäre und bedingt die Elektronenkonfigurationen." Das kann wohl nur heißen, daß, wenn die Lagerung der Massenteilchen nach dem Tetraederschema erfolgt, auch die hierdurch bedingte Elektronenkonfiguration diesem Schema ebenfalls folgen muß. Es ist aber um so wertvoller für die Bündigkeit dieses Schlusses, daß Reinicke ihn für ebenso unabweislich hält, wie dies Verfasser getan hatte.

Die folgenden Ausführungen werden nun zeigen, in welchem Maße sich dieser Schluß für die Einzelschemata der Elemente auswirkt. Es sei vorausgenommen, daß sich die Schemata dabei in überraschender Weise bewähren und somit ihre Bedeutung wesentlich erhöht wird.

2. Erweiterung der Grundhypothese. In der ersten Mitteilung war auf Grund der Erkenntnis der Gültigkeit der Tetraederreihe für die Atommassen als einzige Grundannahme postuliert: „Der Aufbau der Protonen in den Kernen aller Elemente erfolgt nach einem tetraedrischen Grundschema und der Symmetrie des Tetraeders."

Analog soll unser erweitertes neues Postulat lauten: Der Aufbau der Elektronen in den Atomen aller Elemente erfolgt nach einem tetraedrischen Grundschema und der Symmetrie des Te-

[1]) R. Reinicke, ZS. f. Phys. **37**, 210, 1926.

traeders in Wechselbeziehung zu einem ebensolchen Aufbau der Protonen.

Die Anwendung der neuen Grundannahme wird indessen erst fruchtbringend, wenn der Begriff des Kernes zunächst einmal fallen gelassen wird und alle Bestandteile des Atomes als a priori diskrete und gleichwertige Bausteine des Ganzen angesehen werden, im Sinne der Lenardschen Dynamiden. Als Bausteine der Atome werden einerseits die Protonen, andererseits die Elektronen (der allgemeinen Anschauung entsprechend) angenommen. Als Proton wird hierbei ein Massenteilchen der Masse 1,000 angenommen, mit dem eine positive Ladungseinheit verbunden ist. Unter „Elektronen" wird in dem von Lewis gebrauchten Sinne[1]) als pars pro toto die Erscheinung des bewegten Elektrons oder die Elektronenbahn als Ganzes verstanden. Wenn wir den Kernbegriff fallen lassen, ändert sich hiermit auch der Begriff der Kernladung. An seine Stelle tritt jeweils die Gesamtladung, bedingt durch die Protronenzahl = Elektronenzahl.

Danach erhalten die Elemente des Systems folgende, ihren Atommassen entsprechende Ladungszahlen: H = 1; He = 4; Li = 6 (7); Be = 8 (9); B = 10 (11); C = 12 usw.; Ne = 20 (22); ...; Ar = 36 (40) usf. Betrachtet man die experimentellen Grundlagen für die Kernladungs (= Ordnungs) zahlen der Elemente, so sind die Hauptstützen wohl die Ablenkungswinkel gestreuter Alphateilchen sowie die Röntgenspektren. Was erstere anlangt, so werden diese an sich nicht geändert, wenn sowohl die Ladung des Alphateilchens als auch die des streuenden Elementes verdoppelt wird. Ebensowenig wird der Grundgedanke geändert, der durch die angenäherte Proportionalität zwischen $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ und der Ordnungszahl bei den Röntgenspektren zum Ausdruck kommt, denn die Ordnungszahlen gehören ja gerade dem Tetraederschema an.

Aber wir werden auch hier wieder dem Problem der Unterbringung des Überschusses, wie früher von Protonen, so neuerdings von Elektronen und Gesamtladung über die doppelte Ordnungszahl bei den Isotopen und bei den Elementen über die ersten beiden kleinen Perioden hinaus begegnen. Da sich hierfür die Centrierungshypothese bei den Protonen bewährt hat, kann bei Hinzunahme der Elektronen diese auf ihre Berechtigung geprüft werden. Da die Centrierung neues Verständnis für die Existenz oder Nichtexistenz gewisser Elemente oder Isotopen bringen

[1]) Lewis, l. c. S. 57, Absatz 3.

wird, bedeuten unsere kommenden Ausführungen eine neue Stütze dieser Hilfshypothese. Ob bei der Centrierung die Gesamtladung geändert wird, wäre vielleicht einer experimentellen Prüfung durch den Versuch zugänglich, ob Ablenkungsversuche von Alphateilchen durch Isotopengemische gegenüber reinen Elementen unterschiedliche Werte ergeben würden. Verneinendenfalls wäre die Frage zu stellen, ob demnach Ladungen beim Centrieren verloren gehen, also Massenteile ohne eigene Ladungen vorkommen können, oder wie die centrierte Ladung nach außen unwirksam werden kann. Die Unterbringung von Masse aber oder etwas dem Äquivalenten in einer nach außen möglichst unauffälligen Form bleibt unter allen Umständen das Problem für die Isotopenforschung, wo keinesfalls mehr die Frage nach der Kernstruktur zu umgehen ist.

3. Die erweiterten Schemata der Einzelelemente. Nach unserer neuen Vorstellung ändert sich am Wasserstoffatom nichts gegenüber der Bohrschen Auffassung. Dagegen sollen im nächsten Element, Helium, vier gleichwertige Protonen o und vier gleichwertige Elektronen ● vereinigt sein. Wir gelangen zufolge unserer Grundannahme dazu, die Elektronen in dem Gegentetraeder des Protonentetraeders anzuordnen (Fig. 1). Dabei sei hier für diese und alle folgenden Figuren nochmals betont, daß die Punkte, in denen Protonen und Elektronen gezeichnet werden, durchaus nicht den wirklichen Lagen mit richtigen Abständen entsprechen sollen, da hierfür die Anhaltspunkte völlig fehlen. Sie sollen lediglich ein qualitatives Symmetrieschema andeuten, bei welchem eine statische Stabilität an sich möglich wäre. Wenn also hier die Elektronen und Protonen abwechselnd in Würfelecken sitzen, soll das noch lange nicht heißen, daß die Edelgase Würfelform hätten. Noch mehr gilt das für die folgenden Elemente.

Ehe wir vom Helium weitergehen, wollen wir einen Augenblick fragen, welches Schema ein Alphateilchen haben dürfte und warum es keine Elemente aus zwei und drei Protonen gibt. Entziehen wir dem Heliumatom sukzessive je ein Elektron, so entstehen als mögliche symmetrische Gebilde die in Fig. 2 und 3 gezeichneten einfach und doppelt (Alphateilchen) ionisierten Heliumionen.

Von He über He^{+} nach He^{++} werden die abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronen abnehmen, so daß im He^{++} die Elektronen bereits so weit nach innen zu liegen kommen, daß eine weitere Abspaltung zu He^{+++} unwahrscheinlich erscheint, dessen Existenz aus Symmetriegründen nicht unmöglich zu sein brauchte, indem das Elektron das Zentrum besetzte. Daß das α-Teilchen überhaupt kein Innenelektron haben sollte,

ist nicht denkbar. Andererseits dürfte aber die Bildung dieses He^{+++} von der anderen Seite her aus drei H^+-Ionen und einem H-Atom noch unwahrscheinlicher sein, da das Zusammentreffen dieser vier auf einmal äußerst selten sein müßte.

Das Tetraederschema läßt zahlenmäßig nur die Elemente aus 1 und 4 Protonen zu, ein Gebilde aus 2 ○ + 2 ● in Tetraederform ist auch sonst nicht möglich. Dasselbe gilt für einen 3 ○ + 3 ●-Körper. Die tetraedrische Symmetrieklasse hat 3 zweizählige und 4 dreizählige Achsen. Ein Würfel mit je 3 Protonen und 3 Elektronen in den Würfelmitten ist nicht annehmbar, da er zusammenfallen dürfte. Dagegen können 4 Protonen in den 4 dreizähligen Achsen untergebracht werden, und

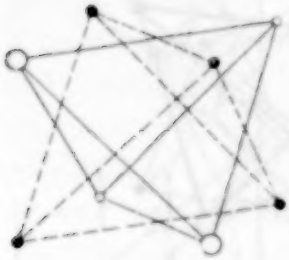


Fig. 1.
Helium.

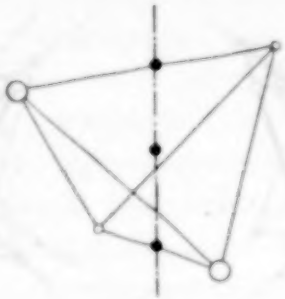


Fig. 2.
Helium$^+$.

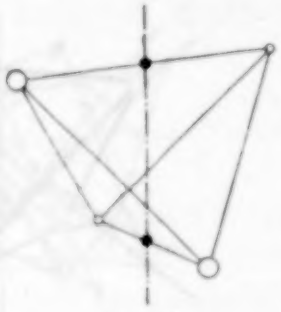


Fig. 3.
Helium^{++} (Alphateilchen).

durch die, die Dreizähligkeit anzeigenden 4 Gegenelektronen gehalten werden. Wir kommen daher zu dem Ergebnis, daß zwischen H und He kein Gebilde von Tetraedersymmetrie, das heißt kein elementarer Stoff existiert. Aus diesem Grunde scheint dem Verfasser die Annahme Reinickes, der einem geschlossenen und stabilen H_3-Gebilde eine Rolle im Atomaufbau zuteilen möchte, nicht mit den Grundzügen des Schemas vereinbar[1]). Ob ein H_3 als Zwischenprodukt beim Abbau vorkommt, soll dahingestellt bleiben[2]).

Dagegen dürfte der grundsätzliche Vorschlag Reinickes[1]), die von Element zu Element hinzutretenden Protonen nicht in Anlehnung an die 3 zweizähligen Haupt- bzw. Würfelachsen, sondern an die 4 dreizähligen (die eigentlichen Tetraeder-)Achsen unterzubringen, durchaus zu erwägen sein. Zunächst bietet er rein zahlenmäßig die Möglichkeit, in den beiden ersten Reihen des natürlichen Systems die acht Elemente kontinuierlich unterzubringen, sodann aber werden wir auch sehen, daß die Elektronen zwangsläufig ihre Plätze finden, was bei Verwendung der Hauptsymme-

[1]) l. c. S. 214, siehe jedoch unten.
[2]) Siehe z. B. Stetter, Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 34, 1926.

trieachsen nicht so überzeugend herauskommt, aber hier nicht näher dargelegt werden soll. Wir wollen dem Vorschlag Reinickes folgen, der kein Verlassen des Prinzips, nach Tetraedersymmetrie zu bauen, sondern lediglich die andere von den zulässigen zwei Möglichkeiten bedeutet. Die Frage allerdings, welche von beiden zu stabileren Gebilden führt, scheint dem Verfasser zugunsten der ersteren Möglichkeit beantwortet werden zu sollen. Dies würde wieder Annahmen über die Kräfte voraussetzen. Dagegen dürfte sich die Frage voraussichtlich experimentell klären lassen. Denn wenn wir dann auch die Valenzelektronen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, in die Tetraederachsen legen, so müßten die chemischen Verbindungen die Winkel der

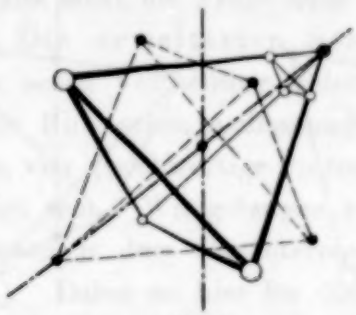


Fig. 4.
Lithium = 6.

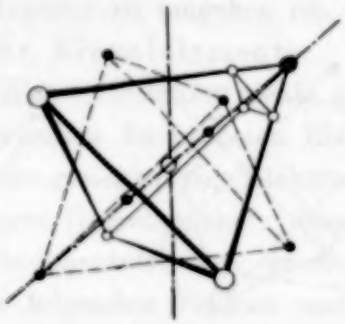


Fig. 5.
Lithium = 7.

Die mit Kreisen umränderten Elektronen ● bedeuten Valenzelektronen.

Tetraederachsen schon bei zwei- und dreiwertigen Verbindungen irgendwie zu erkennen geben. Tatsächlich bildet ja auch z. B. das Wassermolekül, wie viele andere, keine gerade Linie. Ferner käme die Koordinationszahl 4 deutlich heraus. Doch soll dies späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wir kommen nun zur Frage nach dem Element aus 5 Protonen. Das fünfte könnte ja zentriert werden, wie aber käme das fünfte Elektron symmetrisch unter? Da dies nur möglich wäre, wenn Proton und Elektron im Zentrum koinzidierten, ist für ein Element 5 wenig Wahrscheinlichkeit. Jedenfalls wäre es ein Heliumisotop.

Anders, wenn ein fünftes und sechstes Paar hinzutritt. Die beiden Protonen gruppieren sich mit dem in der Ecke sitzenden zu dreien symmetrisch um die eine Tetraederachse, gehalten durch die parallel liegenden Elektronen und Protonen des vorliegenden Heliumkörpers. Das eine hinzutretende Elektron wird zentriert, wodurch die Stabilität des Ganzen erhöht werden dürfte. Das sechste Elektron aber vermag nicht mehr ins Innere einzudringen, sondern nimmt die Ecke ein, es ist das

erste äußere Valenzelektron, das leicht abgespalten wird unter Bildung des edelgasähnlichen Alkali-Ions. Fig. 4 zeigt dies auch äußerlich deutlich, während Fig. 5 erkennen läßt, daß bei Zentrierung des siebenten Protons symmetrisch ein zweites Elektron innen Platz findet, während nur ein Valenzelektron wie bei Element 6 außen bleibt. So gibt das Schema die beiden Lithiumisotope wieder, die beide einwertig sind, auch wenn sie verschiedene Anzahl von Elektronen enthalten. Daß das Lithium auch als Ion ein größeres Volumen als Helium beanspruchen dürfte, geht aus den Einbauten wohl von selber hervor.

Das Element Beryllium = 8 kann man sich so aus Li = 7 entstanden denken, daß das achte Proton das Innenproton aus dem Zentrum

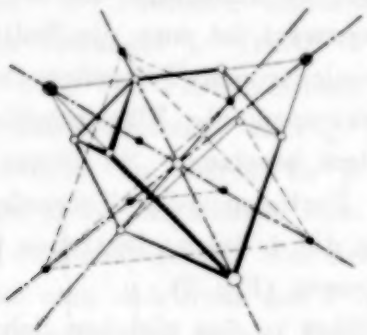


Fig. 6.
Beryllium = 9.

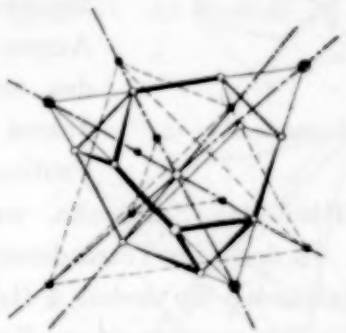


Fig. 7.
Bor = 11.

Die mit Kreisen umränderten Elektronen ⊙ bedeuten Valenzelektronen.

und ein weiteres Eckenproton in Dreierstellung um die zweite Achse bringt, oder aus Li = 6 durch gleichzeitiges Hinzutreten beider Protonen 7 und 8. Das eine Elektron besetzt dann wieder die Ecke, während das andere innen auf der zweiten Achse liegt. Wir behalten zwei Innenelektronen, aber anders als beim Lithium gelagert, nämlich in Richtung der Flächenmitten zweier den Valenzelektronen gegenüberliegenden Tetraederflächen. Denn das Eckenelektron wird wieder Außen- und Valenzelektron. Beim Be = 9, wo ein neues Paar (Proton und Elektron) zentriert wird, kann die Zentrierung eines dritten Elektrons wohl nur in der zweiten Achse vor sich gehen (Fig. 6).

Bei den Isotopen B = 10 und B = 11 kommen keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte in Betracht. Allerdings werden wir konsequenterweise bei B = 11 das vierte Elektron innen auf der dritten Achse unterbringen, da wir das dritte Valenzelektron in diese verlegen. Allerdings könnten auch die vier zentrierten Innenelektronen ein Tetraeder bilden, sie lägen dann alle auf je einer der vier dreizähligen Achsen.

Fig. 7 zeigt die Anordnung mit zwei Innenelektronen auf einer der drei Tetraederachsen.

Der Übergang zum Körper 12 vollzieht sich nun, worauf Reinicke besonders hinweist, in ganz analoger Weise und ohne Sprung zu dem in der ersten Mitteilung vom Verfasser gegebenen Kohlenstoffschema. Es sei allerdings bemerkt, daß auch bei dem früher gegebenen Borschema (mit den Protonen in den Würfelachsen) der Übergang von Bor zu Kohlenstoff keineswegs sprunghaft geschah. Die Wege, die in die neuen Lagen von den Protonen zurückgelegt wurden, waren recht kurze. Die Ähnlichkeit zwischen B und C in chemischer Beziehung springt so allerdings stärker in die Augen. Beachtenswert ist nun die Vollendung des ersten Innenelektronen-Tetraeders beim C, dessen Einzelelektronen die Flächenmitten des Protronentetraeders besetzen. So liegen sie in den Mitten der Sechsecke, welche die Protonen jeder Tetraederfläche bilden. In den vier Tetraederecken sitzen die 4 Valenzelektronen und im Gegentetraeder die ersten 4 Heliumelektronen (Fig. 8).

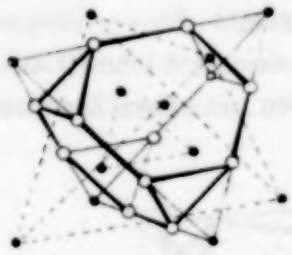


Fig. 8. Kohlenstoff = 12.

Die Frage nach einem Körper 13 führt zu den gleichen Schwierigkeiten wie ein Körper 5, so daß wir seine Existenz für unwahrscheinlich halten dürfen. Dagegen ist ein Körper 14 in der Weise aufzubauen, daß in einer Tetraederachse zwei Paare unterkommen. Ein Proton mit Elektron in der Tetraederecke, eines in der Mitte der Gegenseite (alles nur zeichnerisch als Annäherungslage). Dadurch wird das in der Ecke vorhanden gewesene Elektron in eine Zwischenlage gedrängt, das eine neue Valenzelektron tritt in die Ecke, das andere auf derselben Achse an die Seite der Tetraederfläche. Es bleiben also die vier Valenzrichtungen des C erhalten, und es kommt eine fünfte Valenz hinzu. Die Dreiwertigkeit bedeutet ja im Sinne Kossels und Lewis' das Fehlen von drei weiteren Außenelektronen an der Edelgasform. Die Zweiwertigkeit und Vierwertigkeit ist aber auch völlig verständlich, da die erstere durch die gegenüberliegenden Valenzelektronen in der Achse, die letztere durch die noch vorhandenen 4 C-Valenzelektronen dargestellt wird. Doch sollen diese chemischen Fragen hier nicht näher behandelt werden. Immerhin sollte dieser überraschende Ausblick hier doch wenigstens gestreift werden, zumal er auch für die folgenden Elemente gilt.

Die Körper 15 bis 19 bieten nun wieder nichts prinzipiell Neues. Proton 15 müßte und könnte zentriert werden, wobei von den drei über

C hinausgehenden Elektronen zwei innen auf der Valenzachse liegen würden, das dritte wie bei N = 14 außen. Bei Fluor = 19 (Fig. 9) liegen von den 7 über C = 12 vorhandenen Protonen 6 paarweise in den drei Tetraederachsen, das siebente im Zentrum. Von den 7 Elektronen liegen 4 innen in der Zwischenschale auf drei Achsen oder (wie bei Bor = 11 diskutiert) auf vier Achsen und 3 außen als Valenzelektronen. Kommt nun noch ein 20. Paar hinzu, so geht dann sicher das 19. Elektron in Tetraederstellung und das 20. vollendet die äußere Schale in den acht Würfelecken.

Betrachten wir also nun das Neonschema, wie es sich zwangsläufig und kontinuierlich entwickelt hat (Fig. 10). Es ist ein 40. Körperproblem. 20 Protonen sitzen in genau gleichen Abständen in einem strengen Tetraeder[1]). Davon 4 in den Ecken, 4 in den Flächenmitten, 2 × 6 in den Kantendritteln. In Fig. 10 sind die Protonen zu vieren zu je einem Einzeltetraeder begrifflich bzw. zeichnerisch zusammengefaßt. Man sieht hieraus, daß man sich Neon aus 5 Heliumeinheiten aufgebaut denken könnte, von denen 4 eine innere in einer ersten Schale umgeben. Wenn wir uns zu jedem Heliumtetraeder die 4 Elektronen in Gegentetraederstellung, also etwa in den Flächenmitten aller Tetraederflächen denken, so sehen wir deutlich 3 Schalen von Elektronen. Die innerste mit 4 auf dem Innentetraeder, Zwischenschale mit 8, wie beim C, und abermals 8 in Würfelanordnung außen. Da diese Anordnung höchste Symmetrie besitzt, bietet sie keinen Anlaß zur Abspaltung eines Valenzelektrons.

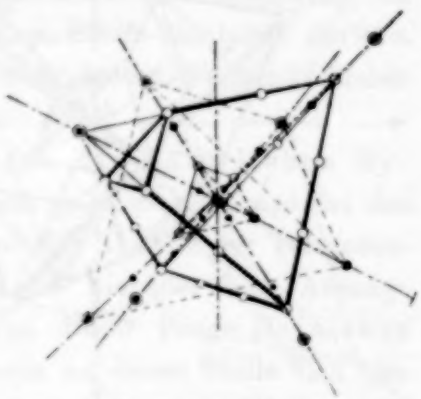


Fig. 9. Fluor = 19.

Wir wollen nun noch das Problem der Neonisotopen erörtern. Ein 21. Paar kann abermals sehr schlecht zentriert werden, wie bei Körper 5 und 13. Ein 21. und 22. Paar dagegen können das Innen-Heliumtetraeder wie bei der Entstehung des Lithiums abändern, ohne daß ein nach außen anderer Körper entsteht. Greift dieser Vorgang jedoch an

[1]) Hierbei sei bemerkt, daß diese Anordnung vom Verfasser durchaus in Erwägung gezogen war, indem er in der ersten Mitteilung S. 689 sagt: „Das Innentetraeder könnte auch um 90° gedreht eingebaut liegen." Verf. stimmt also mit Reinicke auch darin überein.

einem Außentetraeder an, so entsteht ein Alkali, nämlich Natrium. Hierbei könnte das erste Paar zentriert werden.

Auf diese oder ähnliche Weise entstehen die zahlreichen Isotopen der zweiten und die noch zahlreicheren der höheren Perioden. Verfasser erklärte in der ersten Mitteilung die Isotopenforschung noch für in der Entwicklung begriffen. In der Zwischenzeit wurde nun unter anderem das von Aston bisher für einfach gehaltene Schwefelelement, als aus drei Komponenten festgestellt [1]), obwohl sein Atomgewicht nur um 0,07 über 32,00 liegt. Man hat hier also noch die Entwicklung abzuwarten.

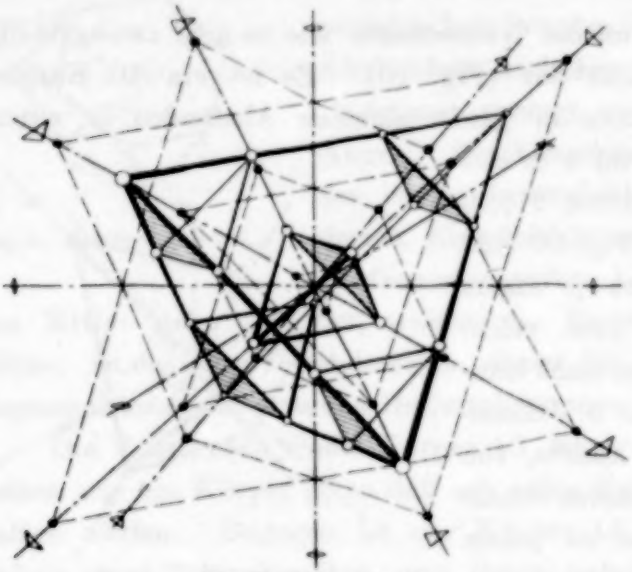


Fig. 10. Neon = 20.

Es wäre nach Ansicht des Verfassers unberechtigt, über das schon recht komplizierte, aber doch sehr übersichtliche Neonschema hinaus weitere Schemata zu zeichnen, da ihr Aussehen der Wirklichkeit immer weniger entsprechen wird, je höher die Protonenzahlen steigen. Es soll daher mit diesen Darlegungen in dieser Mitteilung abgebrochen werden, da sie auch Neues nicht mehr bringen. Da es aber gelang, die Schemata durch Hinzunahme der Elektronen zu vertiefen, so erschien die Veröffentlichung des Grundgedankens und seine Erläuterung an Hand der gegebenen Beispiele berechtigt. Zudem brachten die neuen Schemata die Begründung, weshalb Elemente der Atommasse 2, 3, 5, 13 und 21 recht unwahrscheinlich sind.

Dagegen hält es Verfasser für verfrüht, über Einzelheiten in eine ernste Diskussion einzutreten, wie dies Reinicke tut. Seine Schemata sollten nur Verständigungsmittel, keinesfalls aber Modelle sein. Auch die lose Packung Reinickes umgeht nicht die Notwendigkeit, entweder für Heliumeinheiten oder für Protoneneinheiten den Grundsatz gleicher Abstände für alle Einheiten beim Edelgas- oder Eisentyp zu verlassen.

[1]) Aston, Nature **117**, 893, 1926.

Sonst wäre Eisen ein Edelgas wie Neon. Dies widerspricht aber dem Tetraedergesetz, und aus dem gleichen Grunde kommt man auch mit dem Etagenbauprinzip nicht durch. Dies ist also nicht der Isotopentheorie zu Liebe verlassen worden.

Für letztere gelten die gleichen Überlegungen wie oben. Damit, daß man den isotopen Elementen gleiche Kernladung zuschreibt, beantwortet man nicht die tiefere Frage, wie gleiche Kernladung mit verschiedener Masse und wie andererseits verschiedene Kernladung mit gleicher Masse (isobare Elemente) verknüpft sein kann. Die Kernladung ist eben kein arithmetisches, sondern ein geometrisches Problem, sobald man in die Dimensionen des Kerns selber hineinkommt. Die Theorie des Verfassers geht von der Ansicht aus, den Einfluß der hinzukommenden Protonen der Isotopen durch möglichst symmetrische Einlagerung zu beseitigen, da sonst keine nach außen ähnlichen Stoffe entstehen dürften. Ein besserer Vorschlag zur Lösung dieser Aufgabe ist jedenfalls bisher von keiner Seite gemacht worden.

4. Tetraederschema und die Grenze des natürlichen Systems nach oben; Element Nr. 93. Eine prinzipielle Frage ist das Ende des natürlichen Systems nach oben, und die Theorie der Tetraederschemata würde an Wert gewinnen, wenn sie hierüber eine Aussage machen könnte. Irrig erscheint Verfasser zu dieser Frage Reinickes Überlegung, daß beim Element 93 eine „gerade an dieser Stelle sich einschiebende Innenpackung, die mit dem noch unbekannten Element 87 einsetzt", den Abbruch des Systems mit Uran = 92 bedingen könne. Daß nicht beim Übergang von Gruppe 6 zu 7, sondern von 7 zu 8 etwas Ungewöhnliches vorgehen muß, folgt nicht nur aus dem Tetraederschema, sondern aus der Sonderstellung der Triadenelemente der 8. Gruppe in jeder Beziehung.

Beide Umstände führten den Verfasser zu der schon vor Jahresfrist geäußerten Vermutung, daß es ein Element 93 geben müsse. Die Entdeckung dieses Elementes, insbesondere aber auch die Nichtexistenz von Elementen über 93 würde insofern den Erwartungen des Tetraederschemas entsprechen, als beim Element 94 die Einbauschwierigkeiten größer als je zuvor auftreten müssen. Wir kämen also zu einer oberen Grenze der Atommasse. Auch hier eine Parallele zu der oberen Massengrenze bei den Himmelskörpern, wenn auch aus anderer Ursache.

Nun hat Druce[1]) dieses Element aufgesucht, geleitet von Zahlenbeziehungen anderer, weniger zwingender Natur. Er will auch das

[1]) Chem. News **131**, 377, 1925.

Element 93 röntgenographisch nachgewiesen haben, doch stimmt Verfasser mit der Ansicht von Loring[1]), Druces Mitarbeiter, überein, daß eine Identifizierung nicht vorgenommen werden konnte.

Verfasser hat die Auffindung dieses Elementes, das natürlich ein Mangan-Homologon sein muß, in Verfolgung der aus der Tetraedertheorie sich ergebenden Wahrscheinlichkeit für seine Existenz, gleichfalls unternommen. Da dieses Element ferner aller Voraussicht nach radioaktiv sein wird, so ist es natürlich aussichtsreich, es in radioaktiven Mineralien zu suchen. Und hier kommen besonders Mineralien in Frage, welche eine, wenn auch noch so schwache, Radioaktivität gerade in den manganhaltigen Bestandteilen der betreffenden Gesteine besitzen. Das Element wird nach den Erfahrungen beim Rhenium[2]) wohl das seltenste überhaupt sein. Im Zusammenhang hiermit wäre die Frage zu prüfen, ob die von Iimori[3]) beschriebene Radioaktivität derartiger Mineralien vom Element 93 herrühren könnte.

Also auch hier mag ein Experiment für oder gegen die vorgetragene Theorie sprechen.

Schluß und Ausblick.

Daß die Tetraedertheorie in ihrem jetzigen Stadium auf spektroskopische Tatsachen nicht eingeht, liegt in der Natur einer statischen Lösung an sich. Immerhin ist bemerkenswert, daß das neue Schema die Möglichkeit einer neuen Innenschale zur Erklärung der I-Strahlung[4]) bietet[5]). Was die Stabilitätsfrage anbelangt, so möchte Verfasser wenigstens darauf aufmerksam machen, daß, wie z. B. das Neonschema in hervorragender Weise zeigt, sämtliche Elektronen auf den Tetraedersymmetrieachsen liegen. Gibt man dem Elektron einen Eigenimpuls oder verwendet man die Vorstellung von Lewis, so erscheint demnach die Stabilisierung der Schemata keineswegs aussichtslos. Unter allen Umständen sind aber die Schemata von höchster Einfachheit. Und dieser ungemeine Vorzug ist kein Zufall, sondern eine Folge des elementaren Grundgesetzes.

Gießen, Phys.-Chem. Inst. der Universität, September 1926.

---

[1]) Nature **117**, 153, 1926.

[2]) W. Noddack, I. Take, O. Berg, Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften 1925, S. 400, Nr. 19.

[3]) Bull. Chem. Soc. Jap. **1**, 43, 1926.

[4]) Barkla, Phil. Mag. **1**, 542, 1926.

[5]) Herr Prof. Cermak hatte die Freundlichkeit, den Verf. auf diese Möglichkeit aufmerksam zu machen.

Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsleuchtens.

Von **K. Ljalikov** in Ekaterinoslav und **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1926.)

Das Leuchten, welches bei der Reaktion von Li-, Na-, K-, Rb-Dampf mit Joddampf im Vakuum auftritt, wird im Gebiet von 9000 bis 2000 Å spektral analysiert. Es werden Linien der Hauptserien der Alkalien beobachtet. Außerdem sind schwächere, anscheinend kontinuierliche Banden, die dem Alkalimolekül zugeschrieben werden müssen, vorhanden. Eine etwaige, dem Reaktionsvorgang selbst eigentümliche Strahlung wird in dem untersuchten Spektralgebiet nicht beobachtet. Die emittierten *D*-Linien sind sehr verbreitert und verwaschen, mehr als es dem Dampfdruck und der Temperatur entspricht.

Diese Arbeit entstand in der Absicht, festzustellen, ob die elementaren Vorgänge, welche sich bei der Bildung heteropolarer Moleküle abspielen, von Strahlung begleitet sind. Es könnten nämlich erstens in dem angeregten Molekül Elektronenübergänge stattfinden, und zweitens, wenn die Reaktionsteilnehmer bei einem Stadium des Reaktionsvorganges als Ionen vorkommen, könnte man eine infolge der Anlagerung von Elektronen oder Ionen entstehende Ausstrahlung erwarten. Als Gegenstand der Untersuchung wurde von uns die Gasreaktion der Alkalimetalle mit Jod gewählt, weil die Spektren dieser Elemente im Molekül-, Atom- und Ionzustand entweder gut bekannt sind oder einigermaßen vorausberechnet werden können und größtenteils im bequem zugänglichen Spektralgebiet liegen. Zu Beginn dieser Arbeit war auf diesem Gebiet nur die bahnbrechende Untersuchung von Haber und Zisch[1]) bekannt; später erschien die Arbeit von Fränz und Kallmann[2]). Wie bedeutungsvoll auch die Ergebnisse dieser Arbeiten waren, so entsprach doch die ihnen gemeinsame Methode der Verdünnung der reagierenden Dämpfe mit Stickstoff von Atmosphärendruck nicht der uns gestellten Aufgabe, denn, abgesehen von der bedeutenden (infolge Stoßauslöschung) Abschwächung des Leuchtens, es ist nicht ohne weiteres zulässig, dem Stickstoffmolekül im Reaktionsvorgang bei Anwesenheit von angeregten oder geladenen Teilchen ein ganz passives Verhalten zuzuschreiben: das Stickstoffmolekül könnte ja, wie bei der Energieübertragung, eine Rolle spielen, so auch selbst angeregt werden. Es war von vornherein einleuchtend, daß, um zu möglichst klaren Verhältnissen zu gelangen, das Reak-

[1]) ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.
[2]) Ebenda **34**, 924, 1925.

tionsleuchten im Vakuum bei niedrigem Dampfdruck erzeugt werden muß [1]). Dies letzte Verfahren wurde zu gleicher Zeit von Beutler und Polanyi [2]) und von Beutler, Bogdandy und Polanyi [3]) in derselben Absicht, Aufschlüsse über den Reaktionsvorgang zu gewinnen, angewendet. In der ersten Mitteilung werden von ihnen unter anderem wichtige quantitative Schätzungen über die Reaktion von Na mit Jod gemacht; die zweite Mitteilung enthält eine Fülle von spektroskopischem Material über die Reaktionen von Na mit J_2, Br_2, Cl_2, $HgCl_2$ und K mit $HgCl_2$. Bei uns wurde das Halogen (Jod) festgehalten und nur die Alkalien variiert [4]).

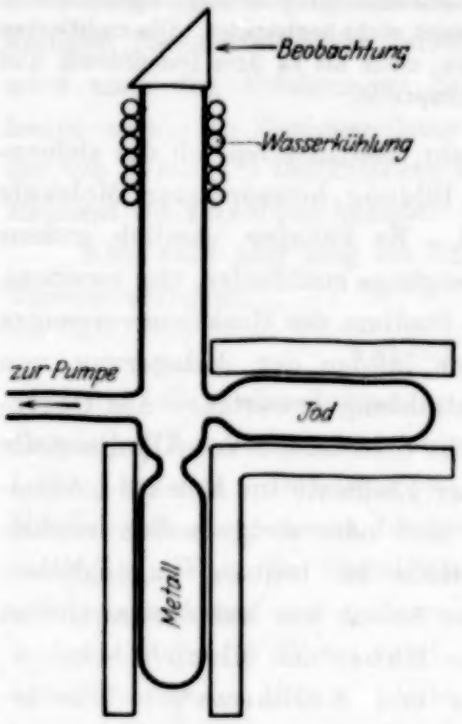


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Die für den Versuch notwendigen strömenden Dämpfe wurden durch Erhitzen der Stoffe in entsprechenden Ansätzen einer Röhre erzeugt. Anfangs wurden die Röhren, durch welche die Einströmung erfolgte von geringer lichter Weite gemacht; diese wurden aber sehr schnell durch das feste Reaktionsprodukt verstopft und der Versuch mußte unterbrochen werden. Die Anhäufung des Salzes an der Stelle, wo das Leuchten erfolgt, machte außerdem eine andauernde Beobachtung durch die Wandung unmöglich. Nach Ausprobieren verschiedenster Typen von Versuchsröhren, haben wir uns für das in Fig. 1 abgebildete Rohr entschieden. Es ist aus Quarzglas mit angekittetem rechtwinkligem Quarzprisma am oberen Ende hergestellt. Die kreuzförmige Anordnung und die ziemlich großen (etwa 5 mm) Austrittsöffnungen der Ansätze erleichtern die Reinigung nach Beendigung des Versuches. Im allgemeinen ist es uns niemals gelungen, den Vorrat an Stoffen (2 bis 3 g Metall, 5 bis 10 g Jod) in den Ansätzen völlig auszunutzen: die Öffnungen

[1]) Diesen Forderungen genügt auch der Versuch von Ramdas (Nature **115**, 533, 1925) nicht.

[2]) Naturwiss. **13**, 711, 1925.

[3]) Ebenda **14**, 164, 1926.

[4]) Eine vorläufige Mitteilung ist in der Naturwiss. **14**, 83, 1926 veröffentlicht.

waren vorher durch das feste Salz abgesperrt. Es sei hier bemerkt, daß dies letztere sich in Form gut ausgebildeter Kristalle, welche manchmal blau oder gelblich gefärbt waren, absetzt. Ein Versuch dauerte ohne Unterbrechung im Mittel eine Stunde. Wenn die Temperatur der Ansätze, d. h. die Drucke der strömenden Dämpfe, gut nachreguliert werden, so erscheint eine Lumineszenz in Gestalt einer hell leuchtenden Wolke, die das mittlere Rohr gleichmäßig erfüllt. Die Intensität des Leuchtens steigt mit der Temperatur in den Öfen, d. h. mit dem Druck der reagierenden Dämpfe. Das Leuchten beginnt bei einem Dampfdruck von 0,05 mm des Metalles und 0,5 mm des Jods. Diese Zahlen entsprechen den Temperaturen der Öfen; die wirklichen Dampfdrucke im Reaktionsraum waren sicher geringer. Zum Lokalisieren des Leuchtens in der Mitte des Rohres mußte der Joddruck größer als der des Metalles unterhalten werden. Die höchste angewendete Temperatur der Ansätze war 400 bis 500°C für das Metall und ungefähr 80° für das Jod, was einem Dampfdruck in den Ansätzen von etwa 5 bzw. 15 mm entspricht. Das Leuchten der *D*-Linien erreichte dabei eine Helligkeit von etwa $^1/_2$ HK. Die Temperatur des Reaktionsraumes war immer niedriger als die des unteren Ofens und überstieg niemals 500°. Es wurde versucht, die Temperatur der leuchtenden Wolke mit Hilfe eines Thermoelementes zu bestimmen: sie betrug 400 bis 500°; es handelt sich also um eine rein chemische Anregung. Das Rohr wurde ständig ausgepumpt, weil die benutzten Stoffe vorher nicht einer Entgasung unterworfen waren. Vor der Pumpe war eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle eingeschaltet, um die Diffusion des Jods zu hemmen. Das Bild des Leuchtens wurde mit Hilfe einer Quarzlinse auf dem Spalt eines Spektralapparates entworfen. Als solche wurden kleine und auch große Quarz- und Glasspektrographen benutzt. Photographiert wurde auf Monarch-Platten, welche für das äußere Ultraviolett mit Paraffinöl, für das Sichtbare mit Pinachrom und Pinaverdol und für das Ultrarot mit Dicyanin sensibilisiert waren. Es wurden auch Wrattensche panchromatische Platten angewendet. Aufnahmezeiten von 15 bis 30 Min. genügten, um in einem lichtstarken Spektrographen gute Spektrogramme zu erhalten. Die Handhabung bei der Füllung und Reinigung des Rohres bot gewisse Schwierigkeiten; nach dem Versuch mit Li zersprang das Rohr.

Ergebnisse. In allen aufgenommenen und okular beobachteten Spektren sind mit überwiegender Intensität nur die ersten Glieder der Hauptserie des Alkalimetalles vorhanden. Im Falle des K und Rb treten die zweiten Glieder mit kleinerer Intensität hinzu. Es wurden folgende Linien beobachtet:

	Li	Na	K	Rb
$1S - 2P_{1,2}$	6708	5890,6	7665/99	7800/948
$1S - 3P_{1,2}$	—	—	4044/8	4202/16

Die Komponenten des Dubletts wurden nur im Falle des Na getrennt beobachtet; ihr Intensitätsverhältnis war etwa dasselbe, wie bei anderen Arten der Anregung, d. h. 2. Da das Auftreten oder Nichtauftreten einer Linie bei so schwachen Leuchterscheinungen wohl eine Empfindlichkeitsfrage ist, so wurde im Falle des Na die Aufnahmezeit möglichst verlängert, bis die *D*-Linien ganz überexponiert waren, indessen war auf der Platte (Fig. 2, 1 b) keine Spur des zweiten Gliedes der Hauptserie (3302/3) festzustellen. Im Falle des K genügte schon eine kleinere Expositionszeit

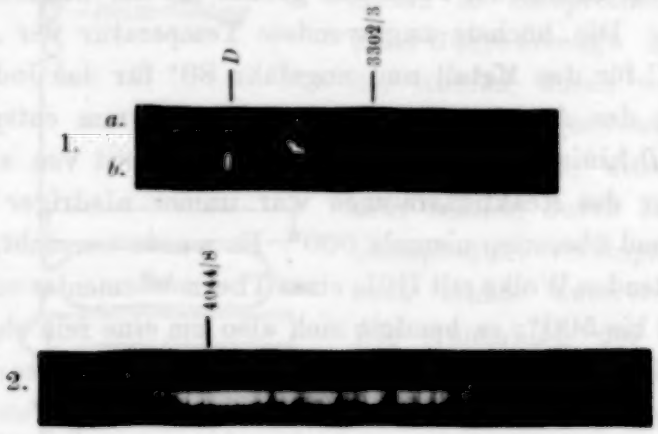


Fig. 2.
1. a. *D*-Linien (Aufnahmezeit 10 Min.).
b. „ „ 1 Stde.).
2. *K*-Bande (darunter Vergleichsspektrum).

(10 bis 15 Min.), um auch das zweite Glied (4044/8) mit einer Schwärzung zu bekommen, die derjenigen der *D*-Linien in Fig. 2, 1a, gleichkommt. Beim Gebrauch von K, in welchem Na als Verunreinigung vorhanden war, konnte man gleichzeitig die *D*-Linien und die zwei Linien des K erhalten.

Das Fehlen der weiteren Glieder der Hauptserie konnte allem Anschein nach nicht durch ihre Lichtschwäche erklärt werden: wenn das Intensitätsverhältnis des ersten Gliedes zum zweiten auch rund 100 beträgt, so sind doch die Intensitäten des zweiten und dritten von derselben Größenordnung. Die Ausbildung der höheren Bahnen konnte nicht durch den vorhandenen Dampfdruck gestört werden, da Beutler, Bogdandy und Polanyi in einer ähnlichen Anordnung bei der Reaktion mit Chlor und Brom bedeutend höher angeregte Atome erhielten.

Außer diesem Linienspektrum erschien im Falle des K bei Verlängerung der Exposition (30 Min.) eine anscheinend [1]) kontinuierliche Bande mit einem breiten Maximum bei etwa 4100 Å und nach beiden Seiten stetigem Abfall der Intensiät (Fig. 2, 2). Sie erstreckt sich von ungefähr 4900 bis 3200 Å. Es besteht kein Zweifel, daß es dieselbe Bande ist, welche in Flammenspektren verschiedener Kaliumsalze und auch in Absorption und Fluoreszenz des K beobachtet wird. Sie ist mit Sicherheit dem Kaliummolekül zuzuschreiben. Die *D*-Linien waren bei okularer Beobachtung von kontinuierlichen Höfen begleitet. Ein schwacher, anscheinend kontinuierlicher Grund war auch bei Li und Rb vorhanden.

Bei der größten erreichten Lichtstärke wurden in der Nähe der *D*-Linien im roten Gebiet kannelierte Banden beobachtet, welche aber wegen ihrer geringen Intensität nicht identifiziert werden konnten.

Es ist von Interesse die Empfindlichkeit der Anordnung einigermaßen abzuschätzen. Im Falle des K und Rb wurde von uns das zweite Glied der Hauptserie, dessen Intensität und Anregungswahrscheinlichkeit rund 100mal kleiner als die des ersten Gliedes ist, beobachtet. Nach Angabe von Beutler und Polanyi enthält jedoch die Strahlung dieses letzteren (im Falle des Na) nur den hundertsten Teil der bei der Reaktion umgesetzten Energie. Wir waren somit imstande, den 10^{-4} Teil der Umsetzungen sicher zu beobachten.

Diskussion. Die bisher auf diesem Gebiet gewonnenen Ergebnisse sind zu dürftig, um zu einem klaren und eindeutigen Bilde des Reaktionsvorganges zu gelangen. Hier liegen folgende zwei Möglichkeiten vor [M bedeutet das Alkalimetall] [2]):

$$\text{I.}\quad 1.\ \mathrm{M} + \mathrm{J_2} = \mathrm{MJ} + \mathrm{J} + q_1,$$
$$2.\ \mathrm{J} + \mathrm{M} = \mathrm{MJ} + q_2.$$
$$\text{II.}\quad 1.\ \mathrm{M} + \mathrm{J_2} = \mathrm{MJ_2} + q_1',$$
$$2.\ \mathrm{MJ_2} + \mathrm{M} = 2\,\mathrm{MJ} + q_2'.$$

Der Vorgang $\mathrm{J} + \mathrm{J} = \mathrm{J_2} + D$ ist neben dem Vorgang I 2 zu vernachlässigen. Die aus thermochemischen Messungen bestimmbare Wärmetönung Q der Reaktion entspricht der Formel:

$$\mathrm{M} + \tfrac{1}{2}\mathrm{J_2} = \mathrm{MJ} + Q.$$

Mit den einzelnen Reaktionswärmen ist sie folgendermaßen verknüpft:

$$q_1 + q_2 = q_1' + q_2' = 2\,Q, \quad q_1 = Q - \tfrac{1}{2}D, \quad q_2 = Q + \tfrac{1}{2}D.$$

[1]) Diese Beobachtungen wurden mit kleiner Dispersion gemacht.
[2]) Vgl. auch die Überlegungen von Fränz und Kallmann, l. c.

Bei den Reaktionen I 2 und II 1 muß man sich vorstellen, daß die dabei freiwerdende Energie q_2 bzw. q_1' vorübergehend im entstandenen Gebilde aufgespeichert wird. Solche energiereichen Gebilde werden wir im weiteren mit * kennzeichnen (MJ*). Im Falle der Reaktionen I 1 und II 2 werden zwei Teilchen gebildet; deshalb kann die Reaktionsenergie auch in kinetische Energie verwandelt werden. Welche Verteilung dabei stattfindet, ist völlig unbekannt, doch ist es durchaus möglich, obgleich nicht sehr wahrscheinlich, daß die ganze Energie nur in einem der entstandenen Teilchen MJ* aufgespeichert wird. Jedenfalls stellt eine solche Annahme die obere Grenze der zu weiteren Anregungen verfügbaren Energie fest. Eine Kenntnis der Energieniveaus im MJ-Molekül würde hier von Nutzen sein. Was das Jodatom, welches bei der Reaktion I 1 frei wird, anbetrifft, so ist seine hier in Frage kommende Energiestufe einigermaßen sichergestellt: es handelt sich nach Franck[1]) um einen metastabilen Zustand $2\,^2P_1$, welcher um etwa 1 Volt (23 kcal/Mol) höher gelegen ist, als der normale Zustand $2\,^2P_2$. Das bei der Reaktion I 1 entstandene metastabile J* könnte weiter mit einem Alkaliatom mit Auslösung einer Energie von $q_2 + 23$ kcal reagieren. Doch scheint das Nichtauftreten des zweiten Gliedes des Na die Möglichkeit einer solchen Reaktion zu widerlegen: die dabei entstandene Energie von $82 + 23 = 105$ cal würde zur Anregung der Linie 3302/3 (86 kcal) genügen.

Über die einzelnen Energien q_1' und q_2' beim Reaktionsvorgang II läßt sich nichts aussagen. Um zu gewissen Zahlenschätzungen zu gelangen, wollen wir uns vorstellen, daß die bei II 1 freiwerdende Energie q_1' im Molekül MJ_2^* vorübergehend aufgespeichert wird, bis es nach II 2 mit einem Metallatom zusammenstößt; die Energie $q_1' + q_2' = 2\,Q$, welche dabei auftritt, kann natürlich sowohl in kinetische, als auch in Anregungsenergie der zwei entstandenen Gebilde MJ verwandelt werden. Als oberste Grenze für die Anregung eines dieser Teilchen erhalten wir somit die ganze Energie $2\,Q$, doch dürften solche energiereiche Teilchen bei uns nicht vorkommen, weil bei der Anregung der Serienlinien keine Überschreitung der Energie Q beobachtet wurde. Wir wollen daher annehmen, daß auf jedes der zwei entstandenen MJ*-Teilchen im günstigsten Falle die Anregungsenergie Q entfällt. Die Wahrscheinlichkeit des geschilderten Reaktionsvorganges ist eng mit der Lebensdauer des Zwischengebildes MJ_2^* verknüpft, worüber sich von vornherein nichts Bestimmtes aussagen läßt.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

Es ist aus dem Angeführten verständlich, daß durch alle diese Reaktionsmöglichkeiten und Energieumwandlungen der Reaktionsvorgang unübersehbar und vieldeutig wird. Eine bedeutende Vereinfachung würde eintreten, wenn alles Jod im Reaktionsraum im atomaren Zustand vorhanden wäre. Tatsächlich waren wir hier weit von diesen günstigen Verhältnissen entfernt, da bei den angewandten Drucken und Temperaturen das Jod nur zu etwa 10 Proz. dissoziiert war.

Nach dem oben Gesagten scheinen die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten im allgemeinen zur Ausbildung energiereicher Moleküle MJ^* zu führen. Die von ihnen aufgespeicherte überschüssige Energie kann auf zwei Weisen abgeführt gedacht werden: durch Stoß oder durch Ausstrahlung. Die Wahrscheinlichkeit des ersten Vorganges steht in engem Zusammenhang mit der Lebensdauer, welche dem Gebilde MJ^* zuzuschreiben ist. Polanyi und Wigner[1]) haben auf Grund der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit diese Lebensdauer im Falle des Na zu 10^{-9} Sek. geschätzt, welche Zeit doch merklich kleiner als die mittlere Zeit zwischen den Zusammenstößen bei den Verhältnissen des Experimentes ist. sogar, wenn man für den unbekannten Durchmesser des MJ^*-Moleküls das Hundertfache des gaskinetischen ansetzt. Es scheint deshalb die Notwendigkeit einer Ausstrahlung vorzuliegen. Der Umstand, daß in dem von uns untersuchten Spektralgebiet kein dem MJ eigentümliches Leuchten beobachtet wird, läßt vermuten, daß die aufgespeicherte Energie nicht als ein Quant, sondern in mehrere ultrarote Quanten zerlegt, als Rotationsschwingungsspektrum ausgestrahlt wird. Ein heteropolares Molekül ist ja imstande, eine solche Ausstrahlung ohne Beteiligung von Elektronensprüngen auszuführen. Es erhebt sich nur die Frage, inwieweit eine solche Ausstrahlung mit der Lebensdauer von 10^{-9} Sek. verträglich ist.

Wir wenden uns nunmehr zur beobachteten Ausstrahlung der Serienlinien der Alkalimetalle, welche nach der oben angeführten Angabe von Beutler und Polanyi (l. c.) in den Umwandlungen der Reaktionsenergie eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Nach diesen Forschern ist doch die ausgestrahlte Energie 10000mal größer, als nach der Dreierstoßvorstellung zu erwarten war. Auch eine Lebensdauer von 10^{-9} Sek. reicht nach dem oben Gesagten nicht aus, um eine Stoßübertragung zu ermöglichen. Es besteht also eine uns des Näheren unbekannte Koppelung zwischen dem Metallatom und den Gebilden MJ^*, welche ver-

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 429, 1925.

mutlich vorübergehend die ganze oder nur einen Teil der Reaktionsenergie aufgespeichert haben. Nur wenn diesen Gebilden eine Art von Metastabilität, d. h. eine merkliche Lebensdauer zukäme, so könnte die Koppelung beim Zusammenstoß erfolgen. Der Überschuß über die Anregungsenergie der Spektrallinie könnte dabei in kinetische Energie der Stoßpartner verwandelt werden. Wir würden jedenfalls erwarten, daß der Zahl der erscheinenden Linien der Hauptserie durch die höchst verfügbare Energie eine obere Grenze auferlegt wird, und man könnte hoffen, dadurch zu einer Entscheidung zwischen den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zu gelangen, doch sind dafür die einzelnen Energiewerte zu unbestimmt. Nur in einem Falle können wir ja diese Energie sicher angeben, nämlich bei der Reaktion I 2. In allen anderen Fällen kommt noch die unbekannte Verteilung zwischen kinetischer und Anregungsenergie hinzu. Wir wollen versuchsweise annehmen, daß auch bei den übrigen Reaktionen die gesamte Energie nur in einem Teilchen M J* angesammelt wird. Im Falle der Reaktion I 1 sei die Energie eines solchen Teilchens q_1; die Reaktionen II führten, wie oben geschildert, zu zwei Teilchen mit gleicher Energie Q. Im allgemeinen können ihre Energien kleiner als q_1 und Q sein. In der folgenden Tabelle werden die Zahlen (kcal/Mol) für diese Energien q_1, q_2 und Q zusammengestellt[1]). Daneben sind die Anregungsenergien der Linien der Hauptserie in kcal/Mol angeführt; die beobachteten Linien sind mit einem Stern versehen.

Wie alle aus thermochemischen Daten durch algebraische Manipulationen gewonnenen Zahlen, beanspruchen sie bekanntlich keine große Genauigkeit und sind im allgemeinen nur als gewisse Schätzungen anzusehen. In der Tabelle fällt auf, daß die Zahlen Q am besten den Beobachtungen entsprechen und man wäre deshalb geneigt, die Anregung

---

[1]) Q wurde aus folgenden Daten:

	Li	Na	K	Rb
Warmetönung des festen Alkalis mit gasförmigem Jod . .	71	76	85	87
Sublimationswärme des Alkalis	50	26	23	21
Sublimationswärme des Salzes	40	37	37	37

nach dem Schema:

$$[Na] + \tfrac{1}{2}(J_2) = [NaJ] + 76$$
$$(Na) = [Na] + 26$$
$$[NaJ] = (NaJ) - 37$$
$$(Na) + \tfrac{1}{2}(J_2) = (NaJ) + 65$$

gewonnen. Die anderen Reaktionsenergien werden aus Q und der Dissoziationswärme des Jods $D = 34$ bestimmt. Z. B. für Na: $q_1 = 65 - \frac{1}{2}(34) = 48$ und $q_2 = 65 + \frac{1}{2}(34) = 82$.

	q_1	q_2	Q	Linien	λ	Anregungsenergie
Li	64	98	81	$1S-2P$	6708*	42
				$1S-3P$	3233	88
Na	48	82	65	$1S-2P$	5890/6*	48
				$1S-3P$	3302/3	86
K	54	88	71	$1S-2P$	7665/99*	37
				$1S-3P$	4044/8*	70
				$1S-4P$	3446/7	82
Rb	54	88	71	$1S-2P$	7800/948*	36
				$1S-3P$	4202/16*	67
				$1S-4P$	3349/51	85

des Metallatoms einem Teilchen MJ* zuzuschreiben, welches nach dem auf S. 112 geschilderten Prozeß II mit der Energie Q frei wird [1]).

Es wäre daraus zu schließen, daß der Reaktionsvorgang vorzugsweise nach dem Schema II erfolgt, d. h. mit der Bildung einer vorübergehenden Verbindung MJ_2^* ohne Zerfall des J_2-Moleküls und mit einer Zerlegung beim folgenden Stoß in zwei angeregte Teilchen MJ*. Die großen Überschreitungen der Energie Q (und auch q_2), welche von Beutler, Bogdandy und Polanyi bei den Reaktionen des Na mit Chlor und Brom beobachtet wurden, können durch die Annahme erklärt werden, daß entweder nur eins der entstandenen Teilchen MX die gesamte freiwerdende Energie $2Q$ aufnimmt, oder daß überhaupt nicht zwei Teilchen, sondern nur eines von der Gestalt $M_2X_2^*$ mit der Energie $2Q$ gebildet wird. Das Auftreten des letztgenannten Gebildes könnte man mit der Vergrößerung der Festigkeit der Bindung der Atome im Halogenmolekül in der Reihe J_2, Br_2, Cl_2 in Zusammenhang bringen.

Linienbreite. Die Untersuchung der Breite der emittierten Linien würde eine weitere Klärung dieser Frage mit sich bringen. Wenn nämlich der Überschuß der Reaktionsenergie über die Anregungsenergie der Linie als kinetische Energie sich nach dem Impulssatz zwischen den Stoßpartnern verteilt, so werden abnorm schnelle Alkaliatome geschaffen und eine entsprechende Verbreiterung der emittierten Linie bewirkt. Man könnte hoffen, dadurch auch zu einer Entscheidung zwischen den Reaktionsmöglichkeiten zu gelangen: beim Zusammenstoß mit verschieden angeregten Teilchen MJ* würde die kinetische Energie und somit auch die Geschwindigkeit jedesmal eine andere sein. Bei

[1]) Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Anregungsenergie der an K beobachteten Bande in dem von 4000 Å zu kürzeren Wellenlängen liegenden Teile die Energie Q (71) übertrifft, mit der Energie q_2 (88) aber verträglich ist.

der Anregung der D-Linien ist nach dem oben Gesagten anzunehmen, daß eine Energie von 17 kcal/Mol (65—48) in kinetische Energie verwandelt wird. Der größte Teil dieser Energie entfällt infolge seiner im Vergleich mit NaJ geringeren Masse auf das Na-Atom, welchem nach dem Impulssatz eine Geschwindigkeit von $2{,}3 \cdot 10^5$ cm/sec erteilt wird. Die von diesen Atomen emittierte Linie müßte eine Breite von 0,09 Å haben[1]). Die thermische Dopplerbreite bei den Verhältnissen unseres Experimentes müßte 0,01 Å betragen, die Lorentzsche Stoßverbreiterung war gänzlich zu vernachlässigen.

Bei Beobachtung der D-Linien im Stufengitter erhielten wir eine Linienbreite von ungefähr 0,5 Å, so daß die benachbarten Ordnungen des Stufengitters sich überdeckten. Wenn die oben angeführte Berechnung mit 82 kcal (q_2) als Reaktionsenergie ausgeführt wird, so bekommt man für die größtmögliche, durch die angenommene Ursache hervorgerufene Breite 0,13 Å, was noch zu wenig ist.

Um sicher zu sein, daß diese Breite nicht eine Druckverbreiterung ist, haben wir das Jod durch Quecksilber ersetzt und den Versuch wiederholt, während das Na durch elektrodenlose Entladung zum Leuchten angeregt wurde. Der Dampfdruck des Quecksilbers wurde dabei bis auf den höchsten bei Jod gebrauchten Wert gebracht. Die D-Linien blieben dabei augenfällig feiner. Wir müssen deshalb mit einer durch die Stoßtheorie nicht völlig erklärbaren Verbreiterung rechnen. Es wäre vielleicht möglich, diese letztere durch die eigentümliche Wirkung der vorhandenen elektronegativen Jodmoleküle zu erklären.

Die Schwierigkeiten, welche bei Untersuchungen auf diesem Gebiet im Wege stehen, erlauben noch nicht sichere quantitative Aussagen; dies wird nur dann möglich sein, wenn die einzelnen Faktoren der Erscheinung, wie z. B. Dampfdruck und Temperatur, getrennt und bequem meßbar variiert werden können. Man würde dabei vielleicht auf die Methode von Gasströmungen, welche keine genaue Druckmessung erlaubt, verzichten müssen.

Wir möchten auch hier dem Direktor des Optischen Instituts, Prof. D. Roschdestvensky, für sein stetiges Interesse, der eine von uns (K. L.) insbesondere für das liebenswürdige Entgegenkommen, unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Optisches Institut.

---

[1]) Die Dopplerbreite, von Atomen herrührend, welche sich mit gleicher Geschwindigkeit v nach allen Richtungen bewegen, ist $2\lambda \frac{v}{c}$. Vgl. ähnliche Überlegungen von Rassetti, Nature 118, 47, 1926.

Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie.

Von W. Gordon in Berlin.

(Eingegangen am 29. September 1926.)

Die beim Comptoneffekt ausgestrahlten Frequenzen und Intensitäten werden nach der Schrödingerschen Theorie berechnet. Die quantentheoretischen Größen ergeben sich als geometrische Mittel aus den klassischen Größen des Anfangs- und Endzustandes des Prozesses.

1. Aufstellung der Differentialgleichung für ψ. Heisenberg und Schrödinger haben Methoden angegeben zur Bestimmung der Quantenfrequenzen und Intensitäten. Der Comptoneffekt ist bereits von Dirac[1]) nach der Heisenbergschen Methode gerechnet worden. Hier soll dasselbe Problem nach Schrödinger behandelt werden. Das Verfahren von Schrödinger hat den Vorzug, sich der gebräuchlichen mathematischen Hilfsmittel zu bedienen. Es beruht auf der Ermittlung einer Größe ψ, die für ein einzelnes Elektron eine Funktion der kartesischen Raumkoordinaten x_1, x_2, x_3 und der Zeit t ist. Schrödinger hat zwei Regeln aufgestellt zur Gewinnung der linearen partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung, der ψ zu genügen hat. Beide stehen in gewisser Beziehung zur klassischen Vorschrift, nach der man die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion W erhält: Man ersetze in der Relation $f(x, t, p, E) = 0$, die die Energie E definiert, für die Impulse p_1, p_2, p_3 die Ableitungen von W nach den entsprechenden Koordinaten und für E die negative zeitliche Ableitung nach der Zeit. Nach der einen der Schrödingerschen Regeln[2]) setzt man statt der Ableitungen ihre mit $h/2\pi i$ multiplizierten Symbole und wendet den so entstehenden Differentialoperator auf ψ an (wobei zur Vermeidung von Unbestimmtheiten Symmetrisierungsannahmen gemacht werden müssen). Die klassische und die Quantenvorschrift

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial x_k}, \quad E = -\frac{\partial W}{\partial t}; \quad p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}, \quad E = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}, \tag{1}$$

schreiben sich, wenn man in bekannter Weise die imaginären Größen

$$x_4 = ict, \quad p_4 = \frac{iE}{c} \tag{2}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

einführt, in der symmetrischen Form

$$p_\alpha = \frac{\partial W}{\partial x_\alpha}; \quad p_\alpha = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}, \tag{1a}$$

wo hier, wie auch im folgenden, k 1, 2, 3 und α 1, 2, 3, 4 bedeuten.

Die Definitionsgleichung für die kinetische Energie lautet in der Relativitätsmechanik

$$\sum p_k^2 - \frac{E^2}{c^2} + m^2 c^2 = 0 \tag{3}$$

(m Elektronenmasse, c Lichtgeschwindigkeit) oder nach (2)

$$\sum p_\alpha^2 + m^2 c^2 = 0. \tag{3a}$$

Das Elektron befinde sich nun in einem elektromagnetischen Felde mit den Vektorpotentialkomponenten Φ_1, Φ_2, Φ_3 und dem skalaren Potential Φ_0, zwischen denen die Beziehung

$$\sum \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} + \frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_0}{\partial t} = 0 \tag{4}$$

besteht, und aus denen sich die elektrischen und magnetischen Feldstärken nach den Formeln

$$E_k = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_1} - \frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_k}{\partial t}, \quad H_1 = \frac{\partial \Phi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_3} \tag{5}$$

und zyklischen Vertauschungen berechnen. Führen wir

$$\Phi_4 = i\,\Phi_0 \tag{6}$$

ein, so nehmen (4) und (5) mit Benutzung von (2_1) die Gestalt

$$\sum \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0, \tag{4a}$$

$$E_k = i\left(\frac{\partial \Phi_4}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_4}\right), \quad H_1 = \frac{\partial \Phi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_3} \tag{5a}$$

an. Diese Formeln zeigen, daß Φ_α bis auf einen additiven Ausdruck der Form $\frac{\partial f}{\partial x_\alpha}$ bestimmt ist, wo f der Wellengleichung $\sum \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha^2} = 0$ genügt.

Ist ein Feld vorhanden, so erklärt man als Energie: kinetische Energie plus Feldenergie $e\Phi_0$ (e Elektronenladung), und dann aus Invarianzgründen als Impulse: kinetische Impulse plus „Feldimpulse“ $\frac{e}{c}\Phi_k$. Aus (3) und (3a) wird so

$$\sum\left(p_k - \frac{e}{c}\Phi_k\right)^2 - \frac{(E - e\Phi_0)^2}{c^2} + m^2 c^2 = \sum\left(p_\alpha - \frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)^2 + m^2 c^2 = 0. \tag{7}$$

Die Hamilton-Jacobische bzw. Schrödingersche Differentialgleichung wird demnach gemäß (1a)

$$\sum\left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)^2+m^2c^2=0 \tag{8}$$

bzw.

$$\left\{\sum\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)^2+m^2c^2\right\}\psi=0$$

oder nach Ausführung des Quadrats und Multiplikation mit $-\frac{4\pi^2}{h^2}$

$$\sum\frac{\partial^2\psi}{\partial x_\alpha^2}-\frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum\Phi_\alpha\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha}-\frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{e^2}{c^2}\sum\Phi_\alpha^2+m^2c^2\right)\psi=0; \tag{9}$$

denn die zunächst vorhandene Unbestimmtheit, ob man $\sum\Phi_\alpha\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha}$ oder $\sum\frac{\partial(\Phi_\alpha\psi)}{\partial x_\alpha}$ schreiben soll, hebt sich auf Grund von (4a). Einer Vermehrung von Φ_α um $\frac{\partial f}{\partial x_\alpha}$ entspricht eine Vermehrung von W um $\frac{e}{c}f$ und eine Multiplikation von ψ mit $e^{\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}f}$.

Die Differentialgleichung (9) zusammen mit der für die konjugiert-komplexe Funktion $\bar\psi$ können aus der Variation des Integrals

$$\left.\begin{aligned}J&=\int H\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4,\\ H&=\sum\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\bar\psi}{\partial x_\alpha}+\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum\left(\psi\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha}-\psi\frac{\partial\bar\psi}{\partial x_\alpha}\right)\Phi_\alpha\\ &\quad+\frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{e^2}{c^2}\sum\Phi_\alpha^2+m^2c^2\right)\psi\bar\psi\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

erhalten werden, wenn man ψ und $\bar\psi$ als unabhängige Funktionen behandelt, deren Variationen an der Grenze des Integrationsgebietes verschwinden. Daraus ergibt sich die Verallgemeinerung der anderen Schrödingerschen Regel[1]): Man hermitisiere die Hamilton-Jacobische Gleichung (8)

$$\sum\left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)\left(\frac{\partial\overline{W}}{\partial x_\alpha}-\frac{e}{c}\Phi_\alpha\right)+m^2c^2=0$$

und mache in ihr die Substitution $W=\frac{h}{2\pi i}\log\psi$, wodurch die linke Seite nach Multiplikation mit $\frac{4\pi^2}{h^2}\psi\bar\psi$ in den Ausdruck H von (10) übergeht.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926.

Statt aber $H = 0$ zu setzen, setze man die Variation des Integrals $\int H\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4$ gleich Null. Im limes $h = 0$ wird W reell und (9) geht in (8) über.

Sind die Potentiale zeitunabhängig, so kann man in Übereinstimmung mit (1) den Ansatz

$$\psi = u\,e^{-\frac{2\pi i}{h}Et} \tag{11}$$

mit zeitunabhängigem u machen. Aus (9) und (10) wird dann

$$\sum\frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} - \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum\Phi_k\frac{\partial u}{\partial x_k} - \frac{4\pi^2}{h^2}\left\{\frac{e^2}{c^2}\sum\Phi_k^2 - \frac{(E - e\Phi_0)^2}{c^2} + m^2c^2\right\}u = 0, \tag{9a}$$

$$\left.\begin{aligned} J &= \int H\,dx_1\,dx_2\,dx_3, \\ H &= \sum\frac{\partial u}{\partial x_k}\frac{\partial \bar{u}}{\partial x_k} + \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\sum\left(\bar{u}\frac{\partial u}{\partial x_k} - u\frac{\partial \bar{u}}{\partial x_k}\right)\Phi_k \\ &\quad + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{e^2}{c^2}\sum\Phi_k^2 - \frac{(E - e\Phi_0)^2}{c^2} + m^2c^2\right)u\,\bar{u}. \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

Im Falle der klassischen Mechanik hat man E durch $E + mc^2$ zu ersetzen und zur Grenze $c = \infty$ überzugehen; davon bleibt jedoch $\frac{e}{c}\Phi_k$ unberührt, denn hier stammt das c daher, daß e in elektrostatischen Einheiten gemessen gedacht ist. In diesem Sinne hat man in (9) und (10) $\frac{\partial}{\partial t}$ durch $\frac{\partial}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h}mc^2$, in (9a) und (10a) $\frac{(E - c\Phi_0)^2}{c^2} - m^2c^2$ durch $2m(E - c\Phi_0)$ zu ersetzen. Die beiden letzten Gleichungen erhalten dann für $\Phi_k = 0$ die Form, in der sie von Schrödinger mitgeteilt wurden[1]).

2. Bestimmung der Strahlung aus ψ. Klassisch berechnet man die Strahlung mit Hilfe der Bewegung des Elektrons. Aus einem vollständigen Integral von (8) mit den drei Konstanten c_k erhält man die Bewegung in dem durch diese Konstanten definierten Zustand durch die Formeln

$$\frac{\partial W}{\partial c_k} = d_k, \tag{12}$$

wo die d_k drei weitere Konstanten sind. (12) gibt aufgelöst die Koordinaten als Funktionen der Zeit.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys., l. c. und **79**, 489, 1926.

In der Quantentheorie kann man nicht von der Bewegung in einem Zustand reden, sondern alle Bewegungen sind miteinander verkoppelt. Die möglichen Strahlungen sind die eines Systems räumlich verteilter Ströme und Ladungen, die sich auf die folgende Weise aus der Funktion ψ ableiten. Multiplizieren wir (9) mit $\bar{\psi}$ und die für $\bar{\psi}$ gültige konjugiert-komplexe Gleichung mit ψ und subtrahieren beide Gleichungen voneinander, so erhalten wir unter Beachtung von (4a)

$$\sum \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{13}$$

mit

$$s_\alpha = \frac{1}{i}\left(\bar{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} - \psi\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_\alpha} - \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c}\Phi_\alpha \psi\bar{\psi}\right). \tag{14}$$

Setzen wir zur reellen Darstellung übergehend

$$s_k = s_k, \quad s_4 = ic\varrho, \tag{15}$$

so schreibt sich (13)

$$\sum \frac{\partial s_k}{\partial x_k} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0. \tag{13a}$$

Wir sind also dazu berechtigt, die s_k als Komponenten einer Stromdichte und ϱ als Ladungsdichte anzusprechen; denn zwischen diesen Größen besteht die Kontinuitätsgleichung (13a) und a priori haben diese Größen keine andere Bedingung zu erfüllen, um in den Maxwellschen Gleichungen als Quellen eines elektromagnetischen Feldes fungieren zu können. Der Faktor $1/i$ wurde in (14) hinzugefügt, damit die s_k und ϱ reell werden. Man bestätigt leicht, daß diese Größen unabhängig von der oben erwähnten Unbestimmtheit in den Potentialen Φ_α sind. Sie werden aus der Hamiltonschen Funktion H (10) durch Ableitungen nach den Potentialen erhalten, wie das auch in der Mieschen Theorie der Materie der Fall ist [1]). Es ist

$$s_\alpha = -\frac{h}{2\pi}\frac{e}{c}\frac{\partial H}{\partial \Phi_\alpha}.$$

Das von den Dichten erzeugte Feld ergibt sich aus
Potentialen

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{c}\int \frac{[s_\alpha]}{R}\,dx, \quad dx =$$

mittels der Formeln (5a). R ist d
vom Aufpunkt, und die eckige Kla
Wert $t - \frac{R}{c}$ einzusetzen ist. Die An

[1]) Vgl. z. B. M. v. Laue, Relativitätsthe

elektrischen Schwerpunkt der Ladungen herrührenden Ausstrahlung. Der Schwerpunkt ist definiert durch

$$e X_k = \int x_k \varrho \, dx, \quad e = \int \varrho \, dx, \tag{18}$$

was man mit $X_4 = ict$ zu

$$e X_a = \int x_a \varrho \, dx \tag{18a}$$

zusammenfassen kann.

Aus der Kontinuitätsgleichung (13a) folgt, wenn die Ströme an den Grenzen des Raumes in hinreichendem Maße verschwinden:

$$0 = \sum_k \int \frac{\partial s_k}{\partial x_k} dx = -\int \frac{\partial \varrho}{\partial t} dx,$$

$$0 = \sum_r \int \frac{\partial (x_k s_r)}{\partial x_r} dx = -\int x_k \frac{\partial \varrho}{\partial t} dx + \int s_k dx.$$

Die erste Gleichung besagt, daß, wie es sein muß, die Gesamtladung zeitlich konstant ist, die zweite, daß die Geschwindigkeit des Schwerpunktes gegeben ist durch

$$e \frac{dX_k}{dt} = \int s_k dx \tag{19}$$

oder zusammen mit der letzten Gleichung (18)

$$e \frac{dX_a}{dt} = \int s_a dx \text{ [1]}. \tag{19a}$$

Damit für $h = 0$ das Feld das klassische wird (Korrespondenzprinzip), muß (18) für $h = 0$ in die Gesamtheit der klassisch möglichen Bewegungen übergehen [2]). Insbesondere muß die Gesamtladung gleich der Ladung des Elektrons sein, wie wir schon durch die Bezeichnung angedeutet haben.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Man kann mit E. Madelung (Naturwiss. 14, 1004, 1926) die Ströme als mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{u} = \mathfrak{s}/\varrho$ ($\mathfrak{s} = s_1, s_2, s_3$) bewegte Elektrizität auffassen. Ihre Massendichte ist dann $m\sigma = m\varrho/e$. X_k und $\frac{dX_k}{dt}$ ist dann Ort und Geschwindigkeit des Massenschwerpunkts. — Bei Vernachlässigung des Magnetfeldes und der Relativität ergibt (14) $\mathfrak{s} = 1/i \cdot (\overline{\psi} \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \overline{\psi}) = 2\psi\overline{\psi}\,\mathfrak{a}''$ (nach Madelungs Bezeichnung), $\varrho = \frac{4\pi m}{h} \psi\overline{\psi}$, so daß $\mathfrak{u} = \frac{h}{2\pi m} \mathfrak{a}''$, wie bei Madelung.

[2]) Bei dieser Bestimmung bleibt die Möglichkeit von Zusatzgliedern, die für $h = 0$ verschwinden, bestehen. (Vgl. Anm. 1, S. 127.)

Nehmen wir zunächst an, daß die Gleichung (9) bei natürlichen Randbedingungen eine Reihe von diskreten Lösungen ψ_1, ψ_2, ... besitzt, die wir zur Summe

$$\psi = \sum_l \varepsilon_l \psi_l \tag{20}$$

zusammenfassen. Die (reellen) Konstanten ε_l sind maßgebend für die Gewichte der Zustände l. Die Dichten (14) werden

$$s_a = \sum_{lm} \varepsilon_l \varepsilon_m s_a^{(lm)} \tag{21}$$

mit

$$s_a^{(lm)} = \frac{1}{i}\left(\bar{\psi}_m \frac{\partial \psi_l}{\partial x_a} - \psi_l \frac{\partial \bar{\psi}_m}{\partial x_a} - \frac{4\pi i}{h}\frac{e}{c} \Phi_a \psi_l \bar{\psi}_m\right). \tag{21a}$$

Die $s_a^{(lm)}$ bilden die Elemente einer hermitischen Matrix, sie leiten sich in der Weise (16) aus einer hermitischen Matrix $H^{(lm)}$ her, die aus H (10) dadurch entsteht, daß man ψ durch ψ_l und $\bar{\psi}$ durch $\bar{\psi}_m$ ersetzt. Die Bewegung wird gemäß (18), (19) und (21) repräsentiert durch

$$X_k = \sum_{lm} \varepsilon_l \varepsilon_m X_k^{(lm)}, \qquad \frac{dX_k}{dt} = \sum_{lm} \varepsilon_l \varepsilon_m \frac{dX_k^{(lm)}}{dt} \tag{22}$$

mit

$$e X_k^{(lm)} = \int x_k \varrho^{(lm)} dx, \qquad e\frac{dX_k^{(lm)}}{dt} = \int s_k^{(lm)} dx. \tag{22a}$$

Die $X_k^{(lm)}$ sind die Heisenbergschen Matrizen, falls die Funktionen ψ_l geeignet normiert werden. Im Falle (11) folgt aus (22a) ihre Schrödingersche Darstellung [1]).

Wenn der Index l kontinuierlicher Werte fähig ist, treten an Stelle der Summen Integrale.

3. Anwendung auf den Comptoneffekt. Die Primärstrahlung werde wiedergegeben durch eine ebene linear polarisierte Welle der Richtung n_1, n_2, n_3 und der Schwingungszahl ν. Ihre Potentiale sind

$$\Phi_a = a_a \cos\varphi, \quad a_4 = i a_0 \tag{23}$$

mit der Phase

$$\varphi = \frac{2\pi\nu}{c}\left(\sum n_k x_k - ct\right) = \sum l_a x_a = lx, \tag{24}$$

wenn

$$l_k = \frac{2\pi\nu}{c} n_k, \quad l_4 = i l_0 = i\frac{2\pi\nu}{c} \tag{25}$$

gesetzt wird und Summen der Form $\sum f_a g_a$ zur Abkürzung fg geschrieben werden. Die Relation $\sum n_k^2 = 1$ und die Bedingung (4a) ergeben

$$l^2 = 0, \qquad al = 0. \tag{26}$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79, 734, 1926.

Das Feld ist nach (5a)

$$\left.\begin{aligned} E_k &= i\,(a_k l_4 - a_4 l_k)\sin\varphi = \frac{2\pi\nu}{c}(a_0 n_k - a_k)\sin\varphi, \\ H_1 &= (a_2 l_3 - a_3 l_2)\sin\varphi \text{ und zyklische Vertauschungen.} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Der elektrische Vektor liegt in der Ebene durch den Vektor a_k und die Wellennormale senkrecht zu dieser und der magnetische Vektor senkrecht zu jener Ebene. Beide sind der Größe nach gleich $\frac{2\pi\nu}{c}\sqrt{a\,a}\sin\varphi$.

Die Differentialgleichungen (8) und (9) lauten mit den Werten (23) für die Φ_α bei Vernachlässigung von a_α^2

$$\begin{aligned} \sum\left(\frac{\partial W}{\partial x_\alpha}\right)^2 - 2\left(b\frac{\partial W}{\partial x}\right)\cos\varphi + m^2c^2 &= 0, \\ \sum\frac{\partial^2\psi}{\partial x_\alpha^2} - \frac{4\pi i}{h}\left(b\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\cos\varphi - \frac{4\pi^2}{h^2}m^2c^2\psi &= 0 \end{aligned}$$

mit

$$b_\alpha = \frac{e}{c}a_\alpha. \tag{28}$$

Sie werden gelöst durch

$$W = p\,x + \frac{p\,b}{p\,l}\sin\varphi, \quad \psi = e^{\frac{2\pi i}{h}W}, \tag{29}$$

wenn zwischen den Integrationskonstanten p_α (deren Bedeutung sich sogleich ergeben wird) die Beziehung (3a) besteht, wie man leicht unter Beachtung von (26) bestätigt[1]).

Wir bestimmen zunächst die klassische Bewegung nach (12). Nehmen wir $p_k = c_k$ zu unabhängigen Integrationskonstanten, so daß nach (3)

$$\frac{\partial E}{\partial p_k} = \frac{c^2 p_k}{E}. \tag{30}$$

Die Formeln (12) ergeben, wenn man mittels (2), (23), (28) und (25) zur reellen Darstellung übergeht

$$x_k = \frac{c^2 p_k}{E}t + \frac{c}{E(pl)}\left[\frac{p\,b}{p\,l}\left(l_k\frac{E}{c} - l_0 p_k\right) - \left(b_k\frac{E}{c} - b_0 p_k\right)\right]\sin\varphi + d_k. \tag{31}$$

Für die Phase ist hier nach (24) in unserer Näherung (abgesehen von einer Konstanten)

$$\varphi = 2\pi\nu\left(\sum n_k\frac{c\,p_k}{E} - 1\right)t = \frac{c^2}{E}(pl)\,t \tag{32}$$

---

[1]) Die Beziehnung (29) zwischen ψ und W, die sonst nur für kleine h gilt, gilt hier streng, auch, wenn man b^2 nicht vernachlässigt, wobei zu W das Glied $-\frac{b^2}{8\,p\,l}(2\varphi + \sin 2\varphi)$ hinzukommt.

zu setzen. Die Geschwindigkeiten sind dann

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{c^2 p_k}{E} + \frac{c^3}{E^2}\left[\frac{pb}{pl}\left(l_k\frac{E}{c} - l_0 p_k\right) - \left(b_k\frac{E}{c} - b_0 p_k\right)\right]\cos\varphi. \quad (33)$$

Die Bewegung besteht also in einer geradlinig gleichförmigen Bewegung mit der Geschwindigkeit $v\left(v_k = \frac{c^2 p_k}{E}\right)$, über die sich eine harmonische Schwingung mit der Frequenz

$$\nu_b = \nu\left(1 - \sum n_k \frac{c p_k}{E}\right) = \nu\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right) \quad (34)$$

lagert, wo ϑ der Winkel zwischen Geschwindigkeitsrichtung und Wellennormalen ist.

Die Quantengesetze der Bewegung und Ausstrahlung ergeben sich aus der Kenntnis der Dichten s_α. Wir multiplizieren die Lösung ψ von (29) zu Normierungszwecken mit einer (reellen) Funktion $C(p_1, p_2, p_3)$ der Konstanten p_k und bilden nach dem Muster (20) die Gesamtlösung

$$\psi = \int z(p)\, C(p)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W}\, dp, \quad dp = dp_1\, dp_2\, dp_3, \quad (35)$$

das Integral über den ganzen p-Raum erstreckt. Wir führen analog zum Energie-Impulsvektor des Elektrons die entsprechenden Größen für das primäre Lichtquant ein

$$\pi_\alpha = \frac{h}{2\pi} l_\alpha, \quad \text{d. h.} \quad \pi_k = \frac{h\nu}{c} n_k, \quad \pi_4 = i\frac{\varepsilon}{c} = i\frac{h\nu}{c} \quad (36) \text{ [nach (25)]}$$

Die de Broglieschen Phasen für Elektron und Lichtquant sind dann

$$f = \frac{2\pi}{h}(px), \quad \varphi = \frac{2\pi}{h}(\pi x). \quad (37)$$

Die Phase $\frac{2\pi}{h} W$ wird dann gemäß (29)

$$\frac{2\pi}{h} W = f + k\sin\varphi \quad (38)$$

mit

$$k = \frac{pb}{p\pi}. \quad (38\,a)$$

Bilden wir nunmehr mit (35) die s_α von (14). Nach (37), (38) und (38 a) ist

$$\psi\bar{\psi} = \int e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W} z(p) z(p') C(p) C(p')\, dp\, dp',$$

$$\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x_\alpha} = \frac{2\pi i}{h}\int (p_\alpha + k\pi_\alpha\cos\varphi)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W} z(p) z(p') C(p) C(p')\, dp\, dp',$$

wo $\delta F(p)$ die Differenz $F(p) - F(p')$ bedeutet. Bildet man von dem letzten Ausdruck den konjugiert komplexen Wert, indem man gleichzeitig gestrichene und ungestrichene Größen vertauscht (was gestattet ist, da es auf die Bezeichnung der Integrationsvariabeln nicht ankommt), so entsteht

$$\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_\alpha} = -\frac{2\pi i}{h} \int (p'_\alpha + k' \pi_\alpha \cos\varphi)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W} z(p)\, z(p')\, C(p)\, C(p')\, dp\, dp'.$$

Damit haben wir alles zusammen, um die s_α von (14) bilden zu können. Man findet, wenn man noch (23) und (28) berücksichtigt,

$$s_\alpha = \frac{2\pi}{h} \int \{\sigma p_\alpha + (\pi_\alpha \sigma k - 2 b_\alpha) \cos\varphi\}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W} z(p)\, z(p')\, C(p)\, C(p')\, dp\, dp',$$

wo $\sigma F(p)$ die Summe $F(p) + F(p')$ bedeutet. In unserer Näherung ist hier nach (38) $e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W}$ durch $e^{i\delta f}(1 + i\delta k \sin\varphi)$ zu ersetzen, so daß die geschweifte Klammer, multipliziert mit $e^{\frac{2\pi i}{h}\delta W}$, gleich

$$\{\sigma p_\alpha + i\delta k \sigma p_\alpha \sin\varphi + (\pi_\alpha \sigma k - 2 b_\alpha)\cos\varphi\}\, e^{i\delta f}$$

wird, wofür man auch

$$\Re\{\sigma p_\alpha e^{i\delta f} + (\delta k \sigma p_\alpha + \pi_\alpha \sigma k - 2 b_\alpha)\, e^{i(\delta f + \varphi)}\}$$

einsetzen kann [$\Re$ = reeller Teil][1]). Man bestätigt dies, indem man in

$$s_\alpha = \frac{2\pi}{h} \Re \int (\sigma p_\alpha e^{i\delta f} + T_\alpha e^{i(\delta f + \varphi)})\, z(p)\, z(p')\, C(p)\, C(p')\, dp\, dp', \qquad (39)$$

$$T_\alpha = \delta k \sigma p_\alpha + \pi_\alpha \sigma k - 2 b_\alpha \qquad (40)$$

zur Bildung des reellen Teiles i mit $-i$ und gestrichene und ungestrichene Größen vertauscht und das arithmetische Mittel beider Integrale nimmt. Man kann also in (39) statt der e-Funktionen die entsprechenden cos schreiben.

Um die Funktionen C zu bestimmen, vergleichen wir die „Quantenbewegung" (19) mit der klassischen Bewegung (33)[2]). Wir haben also (39) über den gesamten Raum der x_k zu integrieren. Die dadurch entstehenden Integrale über die p'_k und die x_k können auf die Form

$$\int F(P, P')\, e^{\frac{2\pi i}{h} \Sigma x_k (P_k - P'_k)}\, dP'\, dx$$

---

[1]) Die Größen mit dem Index $\alpha = 4$ sind dabei als reell zu betrachten. Erst nach Bildung des reellen Teiles sind ihre imaginären Werte einzusetzen.

[2]) Die Koordinaten X_k von (18) ergeben sich aus (19) durch Integration nach der Zeit. Die Integrationskonstanten spielen keine Rolle für die Bestimmung der Ausstrahlung.

gebracht werden, was nach dem Fourierschen Integraltheorem gleich

$$h^3 F(P, P)$$

ist. So wird mit $P_k = p_k$, $P_k' = p_k'$

$$\left.\begin{aligned} \delta f &= \frac{2\pi}{h}\sum x_k (P_k - P_k') - \frac{2\pi}{h}(E - E')\,t, \\ \int \sigma\, p_a\, e^{i\,\delta f}\, z(p')\, C(p')\, dp'\, dx &= 2\,h^3 p_a\, z(p)\, C(p), \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

da aus $p_k = p_k'$ auch $p_4 = p_4'$, d. h. $E = E'$ folgt. Mit $P_k = p_k + \pi_k$, $P_k' = p_k'$ wird

$$\left.\begin{aligned} \delta f + \varphi &= \frac{2\pi}{h}\sum x_k (P_k - P_k') - \frac{2\pi}{h}(E + \varepsilon - E')\,t, \\ \int T_a\, e^{i(\delta f + \varphi)}\, z(p')\, C(p')\, dp'\, dx &= h^3\, T_a\, e^{-2\pi i \nu^* t}\, z(p')\, C(p'), \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

$$\nu^* = \frac{E + \varepsilon - E}{h}, \tag{42a}$$

wo $p_k' = p_k + \pi_k$ einzusetzen ist. Führt man

$$\pi_k^* = 0, \quad \pi_4^* = i\,\frac{h\nu^*}{c} \tag{43}$$

ein, so kann man diese Bedingung zusammen mit (42a) in der symmetrischen Form

$$p_a + \pi_a = p_a' + \pi_a^* \tag{44}$$

schreiben. (19a) lautet somit nach (39), (41) und (42)

$$e\,\frac{dX_a}{dt} = 4\pi h^2 \int p_a\, z^2(p)\, C^2(p)\, dp + 2\pi h^2 \int T_a\, z(p)\, z(p')\, C(p)\, C(p') \cos 2\pi \nu^* t\, dp. \tag{45}$$

Setzt man also

$$C^2 = \frac{e\,c^3}{4\pi h^3 E} \tag{46}$$

und $z^2\,dp$ gleich dem Gewicht des Zustandes p, d. h. gleich der relativen Anzahl Elektronen in diesem Zustand, so kommen die von der gleichförmigen Bewegung herrührenden Teile in (33) und (45) für $\alpha = k$ zur Übereinstimmung[1]). Für $\alpha = 4$ muß wegen der zeitlichen Konstanz der Gesamtladung e das zweite Integral in (45) verschwinden. Dies ergibt für die Gewichte die Relation

$$\int z^2\, dp = 1 \tag{47}$$

wie es sein muß.

---

[1]) Es ist sehr plausibel, anzunehmen, daß die geradlinig-gleichförmige Bewegung klassisch und quantentheoretisch übereinstimmen, so daß die in der Anmerkung 2, S. 122 erwähnten Zusatzglieder fortfallen.

Wir wollen zeigen, daß mit (46) auch die Schwingungsteile für $h = 0$ in Übereinstimmung kommen. Aus (44) folgt

$$p'^2 = p^2 + 2p\pi + \pi^2 - 2p\pi^* - 2\pi\pi^* + \pi^{*2}$$

oder, da nach (3a) $p'^2 = p^2 = -m^2c^2$ und nach (26) und (36) $\pi^2 = 0$,

$$p\pi = p\pi^* + \pi\pi^* - \frac{\pi^{*2}}{2}. \tag{48}$$

Daraus folgt, wenn man nach (2), (36) und (43) zur reellen Darstellung übergeht,

$$\nu^* = \frac{\nu\left(1 - \sum \frac{c\, n_k p_k}{E}\right)}{1 + \frac{2h\nu - h\nu^*}{2E}}. \tag{48a}$$

Für $h = 0$ stimmt also ν^* mit ν_b (34) überein. T_a (40) wird nach (44)

$$T_a = 2k\pi_a + \delta k(2p_a - \pi_a^*) - 2b_a. \tag{49}$$

Multiplizieren wir (44) mit b_a und summieren über α, so erhalten wir wegen der aus (26_2) in Verbindung mit (28) und (36) folgenden Beziehung $\pi b = 0$: $p'b = pb - \pi^* b$. Analog entsteht durch Multiplikation von (44) mit π_a wegen der schon benutzten Beziehung $\pi^2 = 0$: $p'\pi = p\pi - \pi\pi^*$. So wird nach (38a)

$$\delta k = \frac{pb}{p\pi} - \frac{pb - \pi^* b}{p\pi - \pi\pi^*} = \frac{p\pi \,.\, \pi^* b - pb \,.\, \pi\pi^*}{p\pi\,(p\pi - \pi\pi^*)}$$

oder nach (48)

$$\delta k = \frac{\pi^* b - k \,.\, \pi\pi^*}{\pi^* p - \frac{\pi^{*2}}{2}}. \tag{50}$$

Die Gleichungen (48), (49) und (50) folgen aus (44) und gelten unabhängig von den speziellen Werten (43) für π_α^*. Für diese Werte wird aus (50)

$$\delta k = \frac{b_4 - k\pi_4}{p_4 - \frac{\pi_4^*}{2}} \tag{50a}$$

Mit der Abkürzung $\mathfrak{p}_\alpha = p_\alpha - \frac{\pi_\alpha^*}{2}$ entsteht so aus (49)

$$T_\alpha = \frac{2}{\mathfrak{p}_4}\{k(\pi_\alpha \mathfrak{p}_4 - \pi_4 \mathfrak{p}_\alpha) - (b_\alpha \mathfrak{p}_4 - b_4 \mathfrak{p}_\alpha)\}. \tag{51}$$

Daraus folgt zunächst $T_4 = 0$. Es verschwindet also, wie wir schon oben geschlossen haben, der Schwingungsteil in (45) für $\alpha = 4$. Für

$\alpha = k$ wird nach (36), (38a) und (43) mit $\mathfrak{p}_4 = i\frac{\mathfrak{E}}{c} = \frac{i}{c}\left(E - \frac{h\nu^*}{2}\right)$

$$T_k = \frac{2c}{\mathfrak{E}}\left\{\frac{pb}{pl}\left(l_k\frac{\mathfrak{E}}{c} - l_0 p_k\right) - \left(b_k\frac{\mathfrak{E}}{c} - b_0 p_k\right)\right\}. \qquad (51\,a)$$

Der Schwingungsteil von $\frac{dX_k}{dt}$ in (45) lautet also mit Benutzung von (46)

$$\int \frac{c^3 z(p) z(p')}{\mathfrak{E}\sqrt{EE'}}\left\{\frac{pb}{pl}\left(l_k\frac{\mathfrak{E}}{c} - l_0 p_k\right) - \left(b_k\frac{\mathfrak{E}}{c} - b_0 p_k\right)\right\}\cos 2\pi\nu^* t\, dp.$$

Für $h = 0$ ist $\mathfrak{E} = E = E'$, $p_k = p'_k$, so daß dieser Ausdruck mit dem Schwingungsteil in (33) übereinstimmt, da, wie oben gefunden, $z^2 dp$ das Gewicht des Zustandes p ist.

Zur Bestimmung der Frequenzen und Intensitäten haben wir nunmehr (39) in (17) einzutragen. Dabei können wir uns auf den Schwingungsteil beschränken, da offenbar der geradlinig gleichförmige Teil nichts zur Ausstrahlung beiträgt. In der üblichen Näherung ersetzen wir für entfernte Aufpunkte bei $e^{i[\delta f + \varphi]}$ das R in $t - \frac{R}{c}$ durch $r - \sum \xi_k x_k$, wo r die Entfernung des Aufpunktes von einem mittleren Ort im Ladungsgebiet ist und die ξ_k die Richtungscos von r (Beobachtungsrichtung) sind. Das R im Nenner von (17) ersetzen wir einfach durch r. Mit

$$P_k = p_k + \pi_k - \frac{E+\varepsilon}{c}\xi_k, \quad P'_k = p'_k - \frac{E'}{c}\xi_k, \quad \nu^* = \frac{E+\varepsilon-E'}{h} \qquad (52)$$

wird

$$[\delta f + \varphi] = \frac{2\pi}{h}\sum (P_k - P'_k)x_k - 2\pi\nu^*\left(t - \frac{r}{c}\right). \qquad (52\,a)$$

Das Ausstrahlungspotential wird dann nach (17) und (39), wenn man für C seinen Wert (46) einträgt,

$$\Phi_\alpha = \frac{ec}{2h^3 r}\,\Re\int \frac{T_\alpha z(p) z(p')}{\sqrt{EE'}}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\sum (P_k - P'_k)x_k - 2\pi i\nu^*\left(t - \frac{r}{c}\right)} dp\, dp'\, dx. \qquad (53)$$

Führen wir hier die Größen P_k und P'_k als Integrationsvariable ein. Die Funktionaldeterminante $\left|\frac{\partial P}{\partial p}\right|$ der P_k nach den p_k ist orthogonalinvariant. Man kann daher das Achsenkreuz so drehen, daß $p_2 = p_3 = 0$ wird. Mit Beachtung von (30) ist dann

$$\frac{\partial P_1}{\partial p_1} = 1 - \frac{c p_1}{E}\xi_1, \qquad \frac{\partial P_2}{\partial p_2} = \frac{\partial P_3}{\partial p_3} = 1,$$

während alle anderen Elemente der Determinante verschwinden. Man findet also, wenn man gleich wieder zu einer allgemeinen Lage des Achsenkreuzes übergeht,

$$\Delta = \left|\frac{\partial P}{\partial p}\right| = 1 - \sum \frac{c\,p_k}{E}\,\xi_k = 1 - \frac{v}{c}\cos\psi, \tag{54}$$

wo ψ der Winkel zwischen Geschwindigkeit und Beobachtungsrichtung ist. Δ ist also der bekannte Dopplerfaktor. Die Determinante $\left|\frac{\partial P'}{\partial p'}\right|$ ergibt sich aus (54), indem man die gestrichenen Größen an Stelle der ungestrichenen setzt. Die Invarianz des Gewichtes $z^2\,dp$ verlangt

$$z^2(p) = Z^2(P)\,\Delta(p), \quad z^2(p') = Z'^2(P')\,\Delta(p'), \tag{55}$$

wo Z^2 bzw. Z'^2 die Gewichtsfunktionen bei Zugrundelegung der Variabeln P bzw. P' sind. (53) nimmt jetzt die Gestalt

$$\Phi_a = \frac{e\,c}{2h^3 r}\,\Re\int \frac{T_a Z(P) Z'(P')}{\sqrt{E\,\Delta\,E'\,\Delta'}}\,e^{\frac{2\pi i}{h}\sum (p_k - p'_k)x_k - 2\pi i \nu^*\left(t-\frac{r}{c}\right)}\,dP\,dP'\,dx \tag{53a}$$

an ($\Delta' = \Delta(p')$. Wenden wir wieder das Fouriersche Integraltheorem an, so finden wir

$$\Phi_a = \frac{e\,c}{2r}\int \frac{T_a Z(P) Z'(P)}{\sqrt{E\,\Delta\,E'\,\Delta'}}\cos 2\pi\nu^*\left(t-\frac{r}{c}\right)dP. \tag{56}$$

wo $P' = P$ einzusetzen ist. Da dann $Z^2(P)\,dP$ und $Z'^2(P)\,dP$ die Gewichte der beiden Zustandsgebiete sind, die miteinander kombinieren, so gehört zum einzelnen „Übergang" das Ausstrahlungspotential [1])

$$\Phi_a = \frac{e\,c}{2r}\,\frac{T_a}{\sqrt{E\,\Delta\,E'\,\Delta'}}\cos\varphi^*. \tag{56a}$$

Führen wir das gestreute Quant

$$\pi_k^* = \frac{h\nu^*}{c}\,\xi_k, \quad \pi_4^* = i\,\frac{\varepsilon^*}{h} = i\,\frac{h\nu^*}{c} \tag{57}$$

ein, so nehmen die Beziehungen $P = P'$ zusammen mit der letzten Gleichung (52) wieder die Gestalt (44)

$$p_a + \pi_a = p'_a + \pi_a^* \tag{58}$$

an. Dies sind die Erhaltungssätze von Energie und Impuls, von denen die Lichtquantentheorie von Compton-Debye ausgeht. Die Gleichung (48) reduziert sich nunmehr wegen $\pi^{*2} = 0$ auf

$$p\pi = p\pi^* + \pi\pi^*. \tag{59}$$

---

[1]) Vgl. die Darstellung (22). Es entspricht z_l^2 dem $Z^2(P)\,dP$ und z_m^2 dem $Z'^2(P)\,dP$ und daher $z_l\,z_m$ dem $Z(P)\,Z'(P)\,dP$.

Daraus folgt, wenn man nach (2), (36) und (57) zur reellen Darstellung übergeht,

$$\nu^* = \frac{\nu\left(\frac{E}{c} - \sum p_k n_k\right)}{\frac{E}{c} - \sum p_k \xi_k + \frac{h\nu}{c}\left(1 - \sum n_k \xi_k\right)} \tag{59a}$$

oder, wenn man neben den schon früher eingeführten Winkeln ϑ, ψ noch den Winkel Θ zwischen Primär- und Sekundärstrahl einführt,

$$\nu^* = \frac{\nu\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)}{1 - \frac{v}{c}\cos\psi + \frac{h\nu}{E}(1 - \cos\Theta)} = \frac{\nu_b}{\Delta + \frac{h\nu}{E}(1 - \cos\Theta)}; \tag{59b}$$

letzteres nach (34) und (54)[1]). Die klassische Frequenz erhält man hieraus für $h = 0$

$$\nu_{kl} = \frac{\nu_b}{\Delta}, \tag{59c}$$

d. h. die Bewegungsfrequenz ν_b dividiert durch den Dopplerfaktor Δ, wie es sein muß. Multipliziert man (58) mit π_α^* und summiert über α, so erhält man wegen $\pi^{*2} = 0$: $p'\pi^* = p\pi^* + \pi\pi^*$, was durch Vergleich mit (59)

$$p\pi = p'\pi^* \tag{60}$$

ergibt, oder nach (2), (36) und (57) reell geschrieben

$$\frac{h\nu}{c}\left(\sum p_k n_k - \frac{E}{c}\right) = \frac{h\nu^*}{c}\left(\sum p'_k \xi_k - \frac{E'}{c}\right),$$

oder endlich mit den Bezeichnungen (34) und (54)

$$\nu^* = \frac{E\nu_b}{E'\Delta'} = \frac{E\Delta}{E'\Delta'}\nu_{kl}; \tag{61}$$

letzteres nach (59c). Vertauscht man in (58) gestrichene und ungestrichene Größen und gleichzeitig h mit $-h$, so gehen sie in sich über. Bei dieser Vertauschung wird aus (61)

$$\nu^* = \frac{E'\nu'_b}{E\Delta} = \frac{E'\Delta'}{E\Delta}\nu'_{kl}. \tag{61a}$$

Aus (61) und (61a) folgt

$$\nu^* = \sqrt{\nu_{kl}\nu'_{kl}} \tag{62}$$

und

$$E\Delta E'\Delta' = \frac{(E\Delta)^2\nu_{kl}}{\nu^*} = \frac{(E'\Delta')^2\nu'_{kl}}{\nu^*}. \tag{63}$$

Wenden wir uns nunmehr zur Berechnung der Intensität aus (56a). (56a) stellt (wenn man von dem Schwächungsfaktor $1/r$ absieht) die

[1]) De Broglie, Ann. de phys. **3**, 22, 1925.

Potentiale einer ebenen Welle der Richtung ξ_1, ξ_2, ξ_3 und der Frequenz ν^* dar, so daß in Analogie mit (25) und (36) die Phase

$$\varphi^* = l^* x = \frac{2\pi}{h} \cdot \pi^* x \tag{64}$$

mit

$$l_k^* = \frac{2\pi\nu^*}{c}\xi_k, \quad l_4^* = i\frac{2\pi\nu^*}{c}, \quad \pi_a^* = \frac{h}{2\pi} l_a^* \tag{64a}$$

geschrieben werden kann. Daraus folgt zunächst, daß in (56a) statt (49) für T_a

$$T_a = 2(k\pi_a + \delta k p_a - b_a) \tag{65}$$

geschrieben werden kann; denn das Glied $-\delta k \pi_a^*$ gibt offenbar Anlaß zu einem Zusatz der Form $\partial f/\partial x_a$. Es ist leicht zu sehen, daß das T_a von (65), in den ungestrichenen oder in den gestrichenen Größen ausgedrückt, von h unabhängig ist (wenn man von einem Zusatz der Form $\frac{\partial f}{\partial x_a}$ absieht). Einmal hat $k\pi_a$ nach (38a) und (36) die Eigenschaft, von h unabhängig zu sein, da sich das h im Zähler und Nenner heraushebt. Ferner ist nach (50) wegen $\pi^{*2} = 0$

$$\delta k = \frac{\pi^* b - k \cdot \pi\pi^*}{\pi^* p}. \tag{66}$$

Hier hebt sich $h\nu^*/c$ im Zähler und Nenner heraus. Da nach (40) T_a ungeändert bleibt, wenn man ungestrichene und gestrichene Größen und h mit $-h$ vertauscht [wobei, wie oben bemerkt, die Beziehungen (58) unverändert bleiben], so ist nach (49) und (66)

$$T_a = 2k'\pi_a + \delta k(2p_a' + \pi_a^*) - 2b_a \tag{65a}$$

mit

$$\delta k = \frac{\pi^* b - k' \cdot \pi\pi^*}{\pi^* p'} \tag{66a}$$

oder, wenn man den Zusatz $\delta k \pi_a^*$ wieder wegläßt,

$$T_a = 2(k'\pi_a + \delta k p_a' - b_a). \tag{65b}$$

(56a) lautet mit Benutzung von (63)

$$\Phi_a = \sqrt{\nu^*}\zeta_a \cos\varphi^*, \tag{67}$$

wo

$$\zeta_a = \frac{ec}{2r}\frac{T_a}{E\Delta\sqrt{\nu_{kl}}} \tag{68}$$

gesetzt ist. Die ζ_a sind unabhängig von h und haben, nach dem was über T gesagt worden ist und nach (63), die Eigenschaft

$$\zeta_a = \zeta_a'. \tag{68a}$$

Die Feldstärken folgen aus (67) nach dem Muster (27). Man hat einfach in (27) φ durch φ^*, ν durch ν^* und die a_α durch die $\sqrt{\nu^*}\,\xi_\alpha$ zu ersetzen. Die elektrischen und magnetischen Amplituden werden von der Form

$$A^* = (\nu^*)^{3/2}\,\xi, \tag{69}$$

wo ξ wieder die Eigenschaft (68a) hat. Geht man zur Grenze $h = 0$ über, so folgt, da ξ unabhängig von h,

$$A_{kl} = \nu_{kl}^{3/2}\,\xi. \tag{69a}$$

(69) und (69a) geben durcheinander dividiert

$$A^* = \left(\frac{\nu^*}{\nu_{kl}}\right)^{3/2} A_{kl}. \tag{70}$$

Setzt man in (69a) statt der ungestrichenen die gestrichenen Größen ein, so wird wegen $\xi = \xi'$

$$A'_{kl} = \nu'^{3/2}_{kl}\,\xi. \tag{69b}$$

(69) und (69b) geben durcheinander dividiert

$$A^* = \left(\frac{\nu^*}{\nu'_{kl}}\right)^{3/2} A'_{kl}. \tag{70a}$$

Für die Intensitäten resultiert aus (70) und (70a)

$$I^* = \left(\frac{\nu^*}{\nu_{kl}}\right)^{3} I_{kl}. \tag{71}$$

$$I^* = \left(\frac{\nu^*}{\nu'_{kl}}\right)^{3} I'_{kl}. \tag{71a}$$

Multiplikation von (70) mit (70a) und (71) mit (71a) gibt unter Beachtung von (62)

$$A^* = \sqrt{A_{kl}\,A'_{kl}} \tag{72}$$

und

$$I^* = \sqrt{I_{kl}\,I'_{kl}}. \tag{73}$$

Es ergibt sich mithin als Resultat:

Die Quantenfrequenz und Intensität des Comptoneffektes sind gleich dem geometrischen Mittel aus den entsprechenden klassischen Größen im Anfangs- und Endzustand des Prozesses.

Für den Fall des anfangs ruhenden Elektrons ist die Beziehung (62) von Breit[1]), die Beziehung (71) von Breit[1]) aus Korrespondenzbetrachtungen und von Dirac (l. c.) aus der Heisenbergschen Theorie abgeleitet worden.

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **27**, 362, 1926.

Über die Formeln für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Massen, der Energien und der Bewegungsgröße in der Mechanik des Punktes von variabler Masse.

Von **A. Popoff** in Moskau.

(Eingegangen am 30. August 1926.)

Der Verfasser zeigt, daß außer der Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Relativitätstheorie noch andere analoge Formeln für die Zusammensetzung der Massen, der Gesamtenergien usw. existieren. Art des Beweises: die Lobatchevskische Geometrie und die Formeln der hyperbolischen Funktionen.

1. Wie Varičak bewiesen hat, kann die Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten in der Relativitätstheorie im Hinblick auf die Eigenschaften der Lobatchevskischen Geometrie betrachtet werden. Namentlich werden die Größen $u = \frac{v}{c}$, wo v die Geschwindigkeit des Körpers und c die Lichtgeschwindigkeit sind, als hyperbolische Tangenten aufgefaßt. Es ist dann nicht schwer zu erkennen, daß die Massen der Relativitätstheorie, genauer die Größen m/m_0, wo m die mit der Geschwindigkeit bewegte variable Masse und m_0 dieselbe Masse in Ruhe ist, durch hyperbolische Kosinus nach der Gleichung

$$\frac{m}{m_0} = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}} = \frac{1}{\sqrt{1-\operatorname{tg} h^2 x}} = \operatorname{Cosh} x \tag{1}$$

dargestellt werden.

Bezeichnen wir mit m_1 und m_2 die variablen Größen einer und derselben Anfangsmasse m_0 bei den auf Lichtgeschwindigkeit bezogenen Geschwindigkeiten u_1 und u_2, und mit m die Größe derselben Masse m_0 bei der Geschwindigkeit u, so folgt, daß, wenn u die Resultante von u_1 und u_2 ist und beide Komponente parallel sind, wir für u_1, u_2, u ebenso wie für hyperbolische Tangenten

$$u = \frac{u_1 + u_2}{1 + u_1 u_2} \tag{2}$$

und für m_1, m_2, m, wie für den Kosinus (mit einer und derselben Konstante m_0 multipliziert)

$$m_0 m = m_1 m_2 + \sqrt{m_1^2 - m_0^2} \cdot \sqrt{m_2^2 - m_0^2} \tag{3}$$

erhalten, was im Grunde genommen mit der Gleichung (2) identisch ist.

Infolge der Gleichungen $E = mc^2$; $E_0 = m_0 c^2$ werden wir ebenfalls für die Gesamtenergien

$$EE_0 = E_1 E_2 + \sqrt{E_1^2 - E_0^2} \cdot \sqrt{E_2^2 - E_0^2} \tag{4}$$

erhalten.

Ebenso finden wir für die Quantität der Bewegung, genauer, für die Größen $J = \frac{mu}{m_0}$

$$J = J_1 \cdot \sqrt{1 + J_2^2} + J_2 \cdot \sqrt{1 + J_1^2} \text{ usw.} \tag{5}$$

Für die Kräfte oder, genauer, für die elementaren Impulse, wird das Theorem der Zusammensetzung

$$\mathfrak{F}_1 \sqrt{1 - u_1^2}\, dt_1 + \mathfrak{F}_2 \sqrt{1 - u_2^2}\, dt_2 = \mathfrak{F} \sqrt{1 - u^2}\, dt \tag{6}$$

aufgestellt, wo t_1, t_2, t entsprechend von u_1, u_2, u abhängen können. Für die Massen zusammen mit den Geschwindigkeiten haben wir

$$m m_0 u = m_1 m_2 (u_1 + u_2) \text{ usw.} \tag{7}$$

Was den allgemeinen Fall angeht, wenn die Geschwindigkeiten u_1 und u_2 unter einem gewissen Winkel α sich zusammensetzen, so ergibt sich analog der Formel für u:

$$u = \frac{\sqrt{u_1^2 + u_2^2 + 2 u_1 u_2 \operatorname{Cos}\alpha - u_1^2 u_2^2 \operatorname{Sin}^2 \alpha}}{1 + u_1 u_2 \operatorname{Cos}\alpha}, \tag{8}$$

die Formel für m:

$$m m_0 = m_1 m_2 + \sqrt{m_1^2 - m_0^2} \cdot \sqrt{m_2^2 - m_0^2} \cdot \operatorname{Cos}\alpha, \tag{9}$$

die aus der Verbindung der Kosinus, d. h. für die Größen m/m_0 im Lobatchevskischen Dreieck

$$\operatorname{Cosh}\theta = \operatorname{Cosh}\theta_1 \cdot \operatorname{Cosh}\theta_2 + \operatorname{Sinh}\theta_1 \cdot \operatorname{Sinh}\theta_2 \cdot \operatorname{Cos}\alpha \tag{10}$$

leicht erhalten wird.

Gleiche Formeln hat man auch für die Gesamtenergien, für die Bewegungsgrößen usw.

Im Falle $\alpha = \frac{\pi}{2}$ gibt die Formel (9)

$$m m_0 = m_1 m_2, \tag{11}$$

was der Formel der Zusammensetzung der Geschwindigkeiten

$$(1 - u_1^2)(1 - u_2^2) = 1 - u^2 \tag{12}$$

entspricht usw.

Um alle diese Vorbedingungen zu finden, kann man die entsprechenden Differentialgleichungen von der Form

$$\psi(u_1)\, du_1 + \psi(u_2)\, du_2 = \psi(u)\, du \tag{13}$$

benutzen, welche dieselben Formeln der Zusammensetzung geben.

2. Ich habe die Mechanik der veränderlichen Masse aufgestellt, welche ebenso wie die relativistische Mechanik, aber verschieden von ihr, den Gleichungen der Lorentzschen Substitutionen genügt. In meiner Mechanik nimmt, wenn die Geschwindigkeit des Körpers sich der Lichtgeschwindigkeit nähert, die transversale Masse fortwährend bis zur Null ab und die longitudinale Masse nimmt bis zur Unendlichkeit zu. Wenn wir mit m die transversale und mit m' die longitudinale Masse des Körpers der Anfangsmasse (Ruhmasse) m_0, die sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, bezeichnen, so erhalten wir in meiner Mechanik

$$m = m_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \tag{14}$$

$$m' = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{15}$$

Die Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten ist mit der Formel (8) der relativistischen Mechanik identisch, aber die Formel für die Zusammensetzung der Massen muß eine andere sein, weil die Masse anders durch die Geschwindigkeit ausgedrückt wird. Jene Formel (9), welche in der Mechanik des Relativitätsprinzips für die transversale Massen gilt, ist hier für die longitudinale Masse richtig. Die Mechanik des Punktes der variablen Masse, mittels der Gleichungen (14) und (15) ausgedrückt, ist dem Aussehen nach die Mechanik der Lichtquanten.

Moskau, Experimentelles elektrotechnisches Reichsinstitut.
Laboratorium für Materialprüfung, 1. September 1925.

Ableitung der formellen relativistischen Mechanik ohne Hilfe des Relativitätsprinzips.

Von **A. Popoff** in Moskau.

(Eingegangen am 30. August 1926.)

Der Zweck des vorliegenden Artikels ist die Ableitung der Mechanik des Punktes von variabler Masse

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

ohne Hilfe des Relativitätsprinzips. Es ist zu bemerken, daß es für die Betrachtung gleichgültig ist, ob die Zeit absolut oder nicht absolut ist.

1. Als Grundvoraussetzungen nehmen wir die folgenden an:

a) Die Formel der parallel gerichteten Geschwindigkeiten

$$v = \frac{v_1 + v_2}{1 + \frac{v_1 v_2}{c^2}}, \tag{1}$$

welche, wie es der Verfasser des vorliegenden Artikels gezeigt hat, als eine einfache und natürliche Verallgemeinerung des gewöhnlichen Theorems der Zusammensetzung paralleler Geschwindigkeiten der klassischen Mechanik angesehen werden kann, kann ohne Hilfe des Relativitätsprinzips bewiesen werden[1]).

b) Wenn wir drei Gleichungen der Bewegung einer und derselben Anfangsmasse (Ruhmasse) M_0 haben

$$d(m_1 v_1) = F_1 dt_1, \tag{2}$$

$$d(m_2 v_2) = F_2 dt_2, \tag{3}$$

$$d(mv) = F dt, \tag{4}$$

wo alle Kräfte und Geschwindigkeiten gleichgerichtet sind (d. h. einander parallel sind), wobei die dritte dieser Gleichungen die Resultierende in bezug auf die zwei ersten ist, so ist es selbstverständlich, falls wir die augenblicklichen Impulse

$$F_1 dt_1, \qquad F_2 dt_2, \qquad F dt$$

auf die Einheit der Masse beziehen, wir einen Fall der klassischen Mechanik haben, weil man dank der unendlich kurzen Zwischenzeit die Masse als unveränderlich annehmen kann. Wir sind dann berechtigt, die erhaltenen Größen einfach algebraisch zu addieren:

$$\frac{F_1 dt_1}{m_1} + \frac{F_2 dt_2}{m_2} = \frac{F dt}{m}. \tag{5}$$

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 157, 1926.

Man muß sich aber erinnern, daß hier die Zeiten t_1, t_2, t sich beliebig abhängig von den Bewegungseigenschaften (der Geschwindigkeit usw.) ändern können. Es ist dann klar, daß der Gleichung (5) entsprechend die linken Seiten der Gleichungen (2), (3), (4)

$$\frac{d(m_1 v_1)}{m_1} + \frac{d(m_2 v_2)}{m_2} = \frac{d(mv)}{m} \tag{6}$$

ergeben werden.

2. Ersetzen wir jetzt überall v_1/c durch u_1, v_2/c durch u_2, v/c durch u (c = Lichtgeschwindigkeit), dann nimmt die Formel (1) des § 1 folgende Form an:

$$u = \frac{u_1 + u_2}{1 + u_1 u_2}, \tag{7}$$

was, wie bekannt, eine Differentialgleichung von der Form

$$\frac{du_1}{1 - u_1^2} + \frac{du_2}{1 - u_2^2} = \frac{du}{1 - u^2} \tag{8}$$

entspricht, wo (7) das algebraische Integral ist:

Die Gleichung (6) des vorhergehenden Paragraphen läßt sich in folgender Weise schreiben:

$$\frac{d(m_1 u_1)}{m_1} + \frac{d(m_2 u_2)}{m_2} = \frac{d(mu)}{m}. \tag{9}$$

Da aber die Größen u_1 und u_2 ganz unabhängig und willkürlich sind, ist es notwendig, daß die Gleichungen (8) und (9) identisch seien. Das ist aber nur dann möglich, wenn sie sich nur durch den konstanten Koeffizienten A unterscheiden.

Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{d(mu)}{m} = A \frac{du}{1 - u^2} \tag{10}$$

und noch zwei analoge, die wir nicht mehr hinzuschreiben brauchen.

Aus der Gleichung (10) folgt

$$\frac{dm}{m} = \left(\frac{A}{1 - u^2} - 1\right) \cdot \frac{du}{u}, \tag{11}$$

woraus sich

$$m = m_0 \cdot (1 - u^2)^{-A/2} \cdot u^{A-1} \tag{12}$$

ergibt.

Wenn aber $A \neq 1$ ist, so wird die Masse m entweder Null bei $u = 0$ (wenn $A > 1$), oder unendlich (wenn $A < 1$), doch ist letzteres physikalisch unmöglisch.

Wir nehmen also an, daß

$$A = 1 \tag{13}$$

und haben dann

$$m = m_0 (1 - u^2)^{-1/2} \tag{14}$$

oder

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{15}$$

was bewiesen werden sollte.

3. Es ist klar, daß die Zeiten t_1, t_2, t an unseren Betrachtungen nur als Hilfsveränderliche teilgenommen haben, denen wir einen beliebigen absoluten oder nicht absoluten Verlauf zuschreiben können, was keinen Einfluß auf das Resultat hat. Deshalb ist es unnütz, darüber zu streiten, ob der Charakter der Zeit absolut oder relativ ist.

4. Ein gewisses Interesse kann noch die folgende Methode bieten. Gehen wir von der Gleichung für die Energie

$$dE = mvdv + v^2 dm \tag{16}$$

aus und führen die longitudinale Masse m^1 ein, so erhalten wir

$$m^1 = m + v\frac{dm}{dv}. \tag{17}$$

Wir nehmen an, daß immer möglich ist:

$$dE = \Theta(v^2) . dm, \tag{18}$$

wo $\Theta(v^2)$ vorläufig eine unbekannte Funktion des Quadraten der Geschwindigkeit ist.

Aus (16), (17), (18) folgt dann

$$\frac{m}{m^1} = 1 - \frac{v^2}{\Theta(v^2)}. \tag{19}$$

Setzen wir jetzt voraus, daß m/m^1 gegen Null strebt, wenn v sich der Konstante c annähert, so ist es am natürlichsten

$$\Theta(v^2) = c^2 \tag{20}$$

zu setzen, was eben die relativistische Mechanik gibt.

Weiter ein mehr allgemeiner Fall: wenn im voraus die Grenzgeschwindigkeit eingeführt ist, unter der Voraussetzung

$$\Theta(v^2) = c^2 + bv^2, \tag{21}$$

so erhalten wir die Gleichung

$$m = m_0 \left\{1 + (b-1)\frac{v^2}{c^2}\right\}^{\frac{1}{2b-2}}. \tag{22}$$

Aus dieser folgt für $b = 0$ die Mechanik der Relativitätstheorie und für $b = 1$ die Mechanik der Masse

$$m = m_0 e^{\frac{v^2}{2c^2}}, \tag{23}$$

die keine Grenzgeschwindigkeit hat, die aber eine hinreichende Annäherung an die relativistische Mechanik ist.

5. Die hier mitgeteilten Resultate sind von mir im Juli des vorigen Jahres (1925) abgeleitet und in der Mathematischen Gesellschaft von Moskau im Dezember desselben Jahres bekanntgegeben worden.

Moskau, Experimentelles elektrotechnisches Reichs-Institut. Laboratorium für Material-Prüfung. 15. Juli 1926.

Beweis der Einsteinschen Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten für den Fall, daß die Geschwindigkeiten aufeinander senkrecht sind.

Von **A. Popoff** in Moskau.

(Eingegangen am 30. August 1926.)

Der Verfasser beweist die Einsteinsche Formel für die Zusammensetzung aufeinander senkrechter Geschwindigkeiten ohne Anwendung des Prinzips der Relativität. Ein gleicher Beweis ist von ihm auch im Falle paralleler Geschwindigkeiten gegeben [1]).

1. Als Grundhypothese nehmen wir an, daß analog der Formel für die Zusammensetzung aufeinander senkrechter Geschwindigkeiten der klassischen Mechanik:

$$u^2 = u_1^2 + u_2^2, \tag{1}$$

auch die Formel

$$\left.\begin{aligned} u^2 + a_1 u_1^2 + a_2 u_2^2 + a_3 u_1 u_2 + a_4 u u_1 + a_5 u u_2 + a_6 u_1^2 u_2^2 + a_7 u^2 u_1^2 \\ + a_8 u^2 u_2^2 + a_9 u_1 u_2 u^2 + a_{10} u_1 u u_2^2 + a_{11} u u_2 u_1^2 = 0 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

gilt, in welcher jede der Geschwindigkeiten u_1, u_2, u im einzelnen in keinem höheren Grade als dem zweiten vorkommt. Die Produkte $u_1 . u_2^2$, $u u_1^2$ usw. können in der Formel nicht auftreten, weil bei gleichzeitiger Substitution von u_1 durch $-u_1$ und von u_2 durch $-u_2$ die Resultante u ihren absoluten Betrag ändern würde, was eben, weil u und u_2 zueinander senkrecht sind, unmöglich ist, denn sonst würde die Substitution u durch $-u$ keine Änderung des u_1 und u_2 hervorrufen. Ebenso wurde aus dem gleichen Grunde, falls wir eine der Größen u_1 oder u_2 in $-u_1$ oder $-u_2$ ändern, u seinen absoluten Betrag behalten (indem es natürlich seine Richtung ändert), was ersichtlich unmöglich ist, wenn a_3, a_4, a_5, a_9, a_{10} und a_{11} nicht Null sind. Also kann zufolge der Eigenart des von uns betrachteten Problems

$$a_3 = a_4 = a_5 = a_9 = a_{10} = a_{11} = 0 \tag{3}$$

geschrieben werden

$$u^2 + a_1 u_1^2 + a_2 u_2^2 + a_6 u_1^2 u_2^2 + a_7 u^2 u_1^2 + a_8 u^2 u_2^2 = 0. \tag{4}$$

Wenn wir hier $u_1 = 0$ setzen, finden wir $u = u_2$ und

$$u^2 (1 + a_2 + a_8 u^2) = 0, \tag{5}$$

woraus, da u willkürlich ist,

$$u^2 = \frac{-1 - a_2}{a_8} \tag{6}$$

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 157, 1926.

erhalten wird, das ist aber nur im Falle

$$a_2 = -1; \quad a_8 = 0 \tag{7}$$

möglich.

Aus den Bedingungen $u_2 = 0$, $u = u_1$ finden wir sodann

$$a_1 = -1; \quad a_7 = 0, \tag{8}$$

woraus schließlich, nach Substitution von a_6 durch a,

$$u^2 = u_1^2 + u_2^2 - a\,u_1^2\,u_2^2 \tag{9}$$

folgt.

2. Die Konstante a wird in folgender Weise definiert: wir setzen $u_1 = u_2$.

$$u^2 = 2\,u_1^2 - a\,u_1^4. \tag{10}$$

Die Funktion $2\,u_1^2 - a\,u_1^4$ hat ihr Maximum bei:

$$u_1 = \pm\frac{1}{\sqrt{a}}. \tag{11}$$

Das ergibt

$$a = \frac{1}{c^2}, \tag{12}$$

wo c die maximale mögliche Grenzgeschwindigkeit ist.

Also ist

$$u^2 = u_1^2 + u_2^2 - \frac{u_1^2\,u_2^2}{c^2}, \tag{13}$$

was wir beweisen wollten.

Moskau, Experimentelles Elektrotechnisches Reichsinstitut, Laboratorium für Materialprüfung, 16. Juli 1926.

Die Isophoten auf einer Kugel nach den Beleuchtungsgesetzen von Euler, Lambert und Lommel-Seeliger.

Von **Adolf Hnatek** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

Die Gleichungen der Isophoten auf einer unvollständig beleuchteten Planetenscheibe sind zwar von Anding[1]) und Müller[2]) abgeleitet worden, ohne daß dabei jedoch auf die mathematischen Eigenschaften dieser Kurven näher eingegangen worden wäre. Beide begnügen sich mit der Feststellung, daß diese Isophoten Ellipsen von bestimmten Dimensionen seien, und verwenden die erhaltenen Kurvengleichungen fast ausschließlich zum Studium der Helligkeitsverteilung längs des sogenannten Beleuchtungsäquators, also jenes größten Kreises auf der Planetenkugel, der die beiden Punkte derselben, in denen Sonne und Erde im Zenit stehen, verbindet. Untersucht man die ganze Art der Isophotenverteilung aber eingehender, so ergibt sich nicht nur manches mathematisch Interessante, sondern es bietet sich dabei gleichzeitig auch die Möglichkeit, zu einer Kritik des untergelegten Beleuchtungsgesetzes über seine Zulässigkeit vom mathematischen Standpunkt aus zu gelangen. Es mag daher gerechtfertigt erscheinen, die Eigenschaften der Isophotengleichungen etwas eingehender zu behandeln, als dies bisher geschehen ist.

Für die scheinbare Helligkeit h eines aus dem Unendlichen beleuchteten Flächenelements auf einer diffus reflektierenden, also nicht spiegelnden Kugel gelten bekanntlich die Ausdrücke:

$$h_1 = \Gamma_1 \frac{\cos(\omega - \alpha)}{\cos \omega} = \Gamma_1 \cos\alpha (1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\omega) \quad \text{Euler}$$

$$h_2 = \Gamma_2 \cos\psi \cos(\omega - \alpha) \quad \text{Lambert}$$

$$h_3 = \frac{1}{2}\Gamma_3 \left[1 + \operatorname{tg}\left(\omega - \frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right] \quad \text{Lommel-Seeliger}$$

Die Γ-Faktoren enthalten hier die Albedo der diffus reflektierenden Kugel und die Leuchtkraft sowie den scheinbaren Radius der beleuchtenden Kugel (Sonne), gesehen vom beleuchteten Planeten, α ist der

---

[1]) E. Anding, Über die Lichtverteilung auf einer unvollständig beleuchteten Planetenscheibe. Astron. Nachr., **129**, 377, 1892.

[2]) G. Müller, Die Photometrie der Gestirne, 1897.

Phasenwinkel, und ω und ψ sind Länge und Breite des betrachteten Flächenelements auf der beleuchteten Kugel, ω dabei gezählt im Beleuchtungsäquator, dessen Ebene durch die Ebene Sonne—Beobachter—Planet gegeben ist, und zwar positiv gegen den vollbeleuchteten Rand, negativ in entgegengesetzter Richtung von dem Punkt als Nullpunkt aus, wo die Visur Beobachter—Kugelmittelpunkt die Kugeloberfläche trifft, schließlich ebenso ψ positiv oder negativ genommen, je nachdem das Flächenelement nördlich oder südlich vom Beleuchtungsäquator liegt. Im Ausdruck für h_3 (Lommel-Seeligers Gesetz) ist das Verhältnis λ der Absorptionen im Innern des Körpers auf dem Wege vom Eintritt in den Körper bis zum reflektierenden Volumenelement und von diesem bis zum Austritt aus dem Körper vorläufig $\lambda = 1$ gesetzt.

Die Helligkeit $h^{(0)}$ im Mittelpunkt der kreisrunden Scheibe, als welche die vollbeleuchtete Kugel dem Beobachter erscheint, ergibt sich aus diesen Ausdrücken sofort, wenn $\alpha = \omega = \psi = 0$ gesetzt wird, und man erhält dann für die scheinbare Helligkeit $v = \frac{h}{h^{(0)}}$ an irgend einem Punkte der unvollständig beleuchteten Kugel, ausgedrückt in Teilen der scheinbaren Helligkeit des Mittelpunkts der kreisrunden Planetenscheibe bei voller Beleuchtung:

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \cos\alpha\,(1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\omega), \\ v_2 &= \cos\psi\cos(\omega - \alpha), \\ v_3 &= 1 + \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\operatorname{tg}\left(\omega - \frac{\alpha}{2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Diese Ausdrücke sind die Gleichungen der Isophoten auf der Kugel in polaren Koordinaten.

Legt man nun durch den Mittelpunkt der Planetenkugel eine auf der Verbindungslinie Planet—Beobachter normal stehende Ebene und projiziert man senkrecht auf diese alle Punkte der Kugel aus dem Unendlichen, so lassen sich, den Kugelradius $r = 1$ gesetzt, mit

$$x = \sin\psi, \quad y = \cos\psi\sin\omega \tag{2}$$

die Gleichungen der Projektionen der durch (1) gegebenen räumlichen Kurven, also die Gleichungen der Isophoten auf der scheinbaren Planetenscheibe, in rechtwinkeligen Koordinaten ermitteln. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt dabei im Mittelpunkt der Planetenkugel, er fällt also, vom Beobachter aus gesehen, mit dem Mittelpunkt der Vollscheibe zusammen, die X-Achse verbindet die beiden Beleuchtungspole und die Y-Achse ist die Projektion des Beleuchtungsäquators.

Durch Einführung von (2) in die erste der Gleichungen (1) erhält man

$$x^2 + y^2 \cdot \frac{1 - 2\,v_1 \cos\alpha + v_1^2}{(v_1 - \cos\alpha)^2} = 1 \qquad (3)$$

als Gleichung der Isophoten auf der Planetenscheibe für das Eulersche Gesetz. Danach wären die Isophoten also Ellipsen mit den Halbachsen

$$a = 1, \quad b = \frac{v_1 - \cos\alpha}{\sqrt{1 - 2\,v_1 \cos\alpha + v_1^2}}.$$

Für den Fall, daß die Beleuchtung nicht voll ist, also für alle $\alpha > 0$, wächst v_1 von dem Werte $v = 0$ am negativen Rande (Terminator) stetig an bis zum Werte $v = \infty$ am positiven Rande. Da nun der Mittelpunkt der Isophotenellipsen mit dem Ursprung des Koordinatensystems, also mit dem Scheibenzentrum zusammenfällt, entspricht demnach auf jeder der durch die Gleichung (3) dargestellten Ellipsen bei gleichem x den positiven y ein anderer Wert von v als den negativen y. Die Isophoten sind also keineswegs Vollellipsen, sondern Halbellipsen, die sich alle in den beiden Beleuchtungspolen, den Endpunkten ihrer gemeinsamen großen Achse berühren.

Am negativen Rande ($\omega = \alpha - 90^0$) ist $v_1 = 0$ und aus der Gleichung (3) wird damit richtig

$$x^2 + \frac{y^2}{\cos^2\alpha} = 1,$$

also die Gleichung der Projektion der Lichtgrenze auf der Kugel.

In der Mitte der Scheibe ($\omega = 0$) herrscht die Flächenhelligkeit $v_1 = \cos\alpha$. Damit wird aber $b = 0$, die Isophotenellipse schrumpft für $v_1 = \cos\alpha$ zu einer Geraden zusammen, die die beiden Beleuchtungspole verbindet und durch das Scheibenzentrum geht.

Für den positiven Rand ($\omega = 90^0$) endlich würde wegen $v_1 = \infty$ b in der unbestimmten Form $b = \frac{\infty}{\infty}$ kommen; man findet aber für die Exzentrizität e zunächst

$$e = \frac{\sin\alpha}{\sqrt{1 - 2\,v_1 \cos\alpha + v^2}},$$

und für $v_1 = \infty$ weiterhin $e = 0$. Somit ist die Isophote ein Kreis mit dem Radius $r = 1$, also der positive Rand selbst. Auf dem ganzen positiven Rande von dem einen Beleuchtungspol zum anderen herrscht also gleichmäßig die Helligkeit $v_1 = \infty$.

Alle Isophoten sind Projektionen von „Beleuchtungsmeridianen" auf der Kugel, was übrigens schon daraus folgen muß, daß die bezügliche Gleichung (1) ψ nicht enthält, sie haben durchweg die beiden Beleuchtungspole zu gemeinsamen Punkten; an diesen Beleuchtungspolen müßten also alle Helligkeiten von 0 bis ∞ gleichzeitig vorhanden sein. Das besagt, daß das Eulersche Beleuchtungsgesetz physikalisch unmöglich ist. Bekanntlich ist das Eulersche Gesetz übrigens auch schon deswegen zu verwerfen, weil es für jedes $\alpha > 0$ für den positiven Rand die unmögliche Helligkeit ∞ ergibt.

Für den Fall $\alpha = 0$ (volle Beleuchtung) wird die scheinbare Helligkeit bekanntlich für alle Punkte der Scheibe gleich und $v_1 = 1$, von Isophoten kann also in diesem Falle nicht mehr gesprochen werden. Tatsächlich geht Gleichung (3) für $v_1 = 1$ in die unbestimmte Form

$$x^2 + \frac{0}{0} y^2 = 1$$

über.

Für das Lambertsche Gesetz ergibt die Einführung von (2) in die zweite der Gleichungen (1) als Gleichung der Isophoten:

$$\frac{x^2}{1 - v_2^2} + \frac{(y - v_2 \sin\alpha)^2}{(1 - v_2^2)\cos^2\alpha} = 1. \tag{4}$$

Die Lambertschen Isophoten sind also Ellipsen, deren Mittelpunkte um den jeweiligen Betrag $\eta = v_2 \sin\alpha$ in der Richtung der positiven y, also gegen den positiven Rand verschoben sind, und deren Halbachsen die Werte

$$a = \sqrt{1 - v_2^2}, \quad b = \sqrt{1 - v_2^2}\cos\alpha = a\cos\alpha \tag{4a}$$

haben, während allen die gleiche Exzentrizität

$$e = \sin\alpha \tag{4b}$$

zukommt.

Für volle Beleuchtung ($\alpha = 0$) geht (4) über in

$$x^2 + y^2 = (1 - v^2). \tag{5}$$

Die Isophoten sind in diesem Falle Kreise mit einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt im Zentrum der Vollscheibe, und v_2 sinkt in diesem Falle von seinem Höchstwert $v_2 = 1$ im Scheibenzentrum stetig herab bis zum Werte $v_2 = 0$ am Scheibenrand.

Denkt man sich eine Kugel mit dem Mittelpunkt in M aus der Richtung S beleuchtet und zunächst auch aus derselben Richtung beobachtet, so stellt $A\,O\,B$ den Scheibenrand dar, in welchem die scheinbare Helligkeit $v_2 = 0$ herrscht. Betrachten wir den Punkt G der Kugel, der die Sonne S über sich im Zenit hat (Mittelpunkt der Vollscheibe), nun

als Pol eines Parallelkreissystems, so wird die Helligkeit $v_2 = v$ auf einem Parallelkreis $a\,o\,b$ anzutreffen sein, dessen Radius $m\,b$ nach Gleichung (5) sein wird: $m\,b = \sqrt{1 - v^2}$. Daher ist auch $M\,m = v$, da der Kugelradius $r = 1$ zu denken ist. Das System parallel kreisförmiger Isophoten auf der Kugel werde nun aber aus der Richtung E beobachtet, welche mit der Richtung nach S den Phasenwinkel $E\,M\,S = \alpha$ einschließt. Das ganze Parallelkreissystem wird sich nun dem in E befindlichen Beobachter so darstellen, als sei es orthogonal auf die Ebene $N\,N'$ projiziert, die mit der Ebene $A\,O\,B$ wieder den Winkel α bildet. Alle Parallelkreise (Isophoten auf der Kugel für volle Beleuchtung) werden sich bei dieser Projektion als Ellipsen abbilden, deren kleine Achse gleich sein wird der Projektion $m'\,b'$ von $m\,b$ in die Projektionsebene, so daß also wie in (4a)

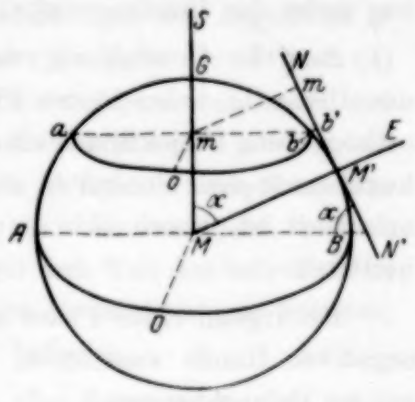


Fig. 1.

$$b = \sqrt{1 - v^2}\cos\alpha,$$

während gleichzeitig der Radius $m\,b = m\,o = \sqrt{1 - v^2}$ eines solchen Parallelkreises als große Achse a seiner Projektion erscheinen wird. Von E aus gesehen ist aber M' der scheinbare Scheibenmittelpunkt, und da sich der Mittelpunkt m eines Parallels auf der Kugel nach m' projiziert, so erscheint der Mittelpunkt der Projektionsellipse um den Betrag $M'\,m'$ gegen die vollbeleuchtete Kugelseite, also gegen den positiven Scheibenrand verschoben. Weil nun $M'\,m' = M\,m\sin\alpha = v\sin\alpha$, werden die Gleichungen der Projektionen der Beleuchtungsparallele auf der Kugel in die Ebene $N\,N'$ für die Phase α konform mit (4)

$$\frac{x^2}{1 - v^2} + \frac{(y - v\sin\alpha)^2}{(1 - v^2)\cos^2\alpha} = 1.$$

Die Lambertschen Isophoten auf einer unvollständig beleuchteten Planetenscheibe sind also nichts anderes als die orthogonalen Projektionen der gegen denjenigen Punkt der Kugel, der die Sonne über sich im Zenit hat, als Pol orientierten Beleuchtungsparallele auf eine zur Verbindungslinie Planet—Beobachter normal stehende Ebene. Daraus folgt, daß die scheinbare Helligkeit irgend eines Punktes auf der beleuchteten Kugel stets dieselbe bleibt, gleichgültig, bei welcher Phase α immer man diesen bestimmten Kugelpunkt beobachtet. Das geht übrigens auch schon daraus hervor, daß in dem Ausdruck für die von einem Flächenelement $d\,s$

zum Beobachter diffus reflektierte Lichtmenge $dq_2 = \Gamma_2 ds \cdot \cos i \cos \varepsilon$ beim Übergang auf die scheinbare Helligkeit ds, also bei Division durch die scheinbare Größe $ds \cdot \cos \varepsilon$ dieses Elements der Emanationswinkel ε herausfällt und in der scheinbaren Helligkeit $h_2 = \Gamma_2 \cos i$ von ds selbst nur mehr der Inzidenzwinkel i auftritt.

Aus der Vorstellung, daß die Lambertschen Isophoten auf einer unvollständig beleuchteten Planetenscheibe nichts anderes sind, als die orthogonalen Projektionen eines Parallelkreissystems, das auf der Planetenkugel nach dem Punkte G, der die Sonne über sich im Zenit hat, als Pol orientiert ist, lassen sich die Eigentümlichkeiten dieser Isophoten leicht herleiten.

Bei irgend einer Phase $\alpha < 90$ fällt die Isophote $v = 0$ mit dem negativen Rande zusammen, sie ist eine Halbellipse von Beleuchtungspol zu Beleuchtungspol. Je mehr v ansteigt, desto mehr weiten sich die Isophoten bei gleichzeitig kleiner werdender großer Achse zu Vollellipsen aus, bis endlich diejenige Isophote, welche durch den Punkt $\omega = 90^0$ des Beleuchtungsäquators (positiver Rand) geht, wirklich zur Vollellipse geworden ist. Weil in diesem Punkte $\omega = 90^0$, $\psi = 0$ des positiven Randes und natürlich auf der ganzen Isophote die scheinbare Helligkeit $v = \sin \alpha$ herrscht, muß diese Helligkeit auch noch auf einem zweiten Punkte des Beleuchtungsäquators zwischen dem negativen und dem positiven Rande auftreten. Da für diese Isophote $b = \cos^2 \alpha$ wird, und für sie die Verschiebung η des Ellipsenmittelpunkts aus dem Scheibenzentrum heraus $\eta = \sin^2 \alpha$ ist, liegt dieser zweite Punkt des Beleuchtungsäquators, der die Helligkeit $v = \sin \alpha$ zeigt, bei der Ordinate

$$y = \eta - b = \sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha = \cos 2\alpha.$$

Für alle

$$\sin \alpha < v < 1$$

bleiben nun die Isophoten immer kleiner werdende Vollellipsen, die schließlich an der Stelle $\omega = \alpha$, $\psi = 0$ des Beleuchtungsäquators zum Punkte zusammenschrumpfen. Es werden dort $a = 0$ und $b = 0$ und die Helligkeit erreicht ihr Maximum $v = 1$. Dieser Punkt größter Helligkeit, der sogenannte „glänzende Punkt", ist der Punkt G der Planetenkugel, über dem die Sonne im Zenit steht.

Differenziert man Gleichung (4) nach v, so erhält man als Gleichung der Einhüllenden der ganzen durch (4) gegebenen Schar von Ellipsen den Kreis

$$x^2 + y^2 = 1,$$

also den positiven Rand. Da der Mittelpunkt dieses einhüllenden Kreises im Zentrum der vollbeleuchteten Scheibe, also auf der Verlängerung der kleinen Ellipsenachse liegt, berührt der positive Rand die durch (4) gegebenen Ellipsen in je zwei Punkten, einmal auf der Halbkugel der positiven, das zweite Mal auf der Halbkugel der negativen ψ. Als Isophoten im eigentlichen Sinne kommen nur die Teile der Ellipsen (4) in Betracht, die zwischen diesen beiden Berührungspunkten liegen und über die Planetenscheibe hinweg durch den Punkt $x = 0$, $y = \eta - b$ gehen. Der zwischen diesen beiden Punkten gelegene komplementäre Rest, der durch den Punkt $x = 0$, $y = \eta + b$ hindurchgeht, kommt als Isophote nicht in Frage, da er auf der Kugel dem Teil des betreffenden Beleuchtungsparallels entspricht, der sich, vom Beobachter aus gesehen, bereits auf der Hinterseite der Planetenkugel befindet.

Für $\alpha = 90^0$ gibt (4a) $b = 0$; alle Isophoten auf der halbbeleuchteten Scheibe sind also zum geradlinigen Terminator parallele Gerade. Der Fall $\alpha = 90^0$ entspricht der Stellung eines in der Richtung $MB \perp MG$ im Unendlichen befindlichen Beobachters, dem natürlich alle Parallelkreise gleicher Helligkeit auf der Kugel als gerade Linien erscheinen müssen. Was die Helligkeitsverteilung auf der Halbmondscheibe im allgemeinen betrifft, so herrscht wieder im Punkte G, der mit dem Punkte $\omega = 90^0$, $\psi = 0^0$ des positiven Randes zusammenfällt, die Maximalhelligkeit $v = 1$, und von dort sinkt die Helligkeit sowohl längs des Beleuchtungsäquators bis zum Terminator, als auch längs des positiven Randes bis zu den beiden Beleuchtungspolen nach und nach zur Null herab.

Ist endlich $\alpha > 90$, so trennt der einhüllende positive Rand wieder von den Ellipsen (4) die Teile ab, die als Isophoten nicht in Betracht kommen, weil sie auf der Kugel Parallelkreisteilen entsprechen, die auf der Rückseite der Kugel liegen.

Vom mathematischen Standpunkt aus ließe sich nach dem Gesagten gegen eine Isophotenverteilung, wie sie aus dem Lambertschen Gesetz folgt, wohl nichts einwenden.

Bei Behandlung des Lommel-Seeligerschen Gesetzes sei die eingangs gemachte Voraussetzung $\lambda = 1$ zunächst fallen gelassen und die allgemeinere Form

$$h_3 = \Gamma_3 \frac{\cos(\omega - \alpha)}{\cos(\omega - \alpha) + \lambda \cos\omega}$$

zugrunde gelegt.

Für die Mitte der vollbeleuchteten Scheibe ($\omega = 0$, $\alpha = 0$) folgt daraus

$$h_3^{(0)} = \Gamma_3 \frac{1}{1+\lambda},$$

und somit wird

$$v_3 = (1+\lambda)\frac{\cos(\omega-\alpha)}{\cos(\omega-\alpha)+\lambda\cos\omega}. \tag{6}$$

Durch Umstellung ergibt sich sofort:

$$\operatorname{tg}\omega = \frac{v_3(\cos\alpha+\lambda)-(1+\lambda)\cos\alpha}{(1+\lambda)\sin\alpha - v_3\sin\alpha} = K. \tag{7}$$

Die Isophotengleichung wird also, wenn man $\operatorname{tg}\omega$ aus (2) entwickelt, einfach

$$K^2 = \operatorname{tg}^2\omega = \frac{y^2}{1+(x^2+y^2)}$$

oder besser

$$x^2 + \frac{1+K^2}{K^2}y^2 = 1 \tag{8a}$$

oder

$$x^2 + \frac{y^2}{\sin^2\omega} = 1. \tag{8}$$

Die Lommel-Seeligerschen Isophoten auf der unvollständig beleuchteten Planetenscheibe sind daher konzentrische Ellipsen mit den Halbachsen

$$a = 1 \quad \text{und} \quad b = \frac{K}{\sqrt{1+K^2}} = \sin\omega.$$

Sie haben demnach ebenso wie die Eulerschen die beiden Beleuchtungspole zu gemeinsamen Punkten, physikalisch ist das Lommel-Seeligersche Gesetz also ebenso unmöglich wie das Eulersche.

Da die scheinbare Helligkeit nach (6) für jedes $\alpha > 0$ vom Terminator stetig anwächst bis zum positiven Rande, und zwar von $v_3 = 0$ bis $v_3 = 1+\lambda$, können also nicht zwei Punkte des Beleuchtungsäquators die gleiche Helligkeit aufweisen; demnach sind die Isophoten eigentlich nicht Vollellipsen, sondern Halbellipsen, welche die beiden Beleuchtungspole verbinden. Denkt man sich auf der beleuchteten Kugel Beleuchtungsmeridiane gezogen von Beleuchtungspol zu Beleuchtungspol, so herrscht auf jedem solchen Beleuchtungsmeridian überall die gleiche scheinbare Helligkeit, da ja v_3 nur von ω, nicht aber auch von ψ abhängt. Die Isophoten auf der Scheibe sind dann in Übereinstimmung

stimmung mit (8) die orthogonalen Projektionen dieser Beleuchtungsmeridiane auf eine zur Verbindungslinie Kugelmittelpunkt—Beobachter normal stehende Projektionsebene.

Ist $\alpha = 0$, herrscht also volle Beleuchtung, so wird aus (6) $v_3 = 1$; auf der Vollscheibe herrscht somit überall die gleiche scheinbare Helligkeit, da v_3 für diesen Fall von ω unabhängig wird. Damit wird aus (7) $K = \frac{0}{0}$ und daher auch die Isophotengleichung (8a) folgerichtig sinnlos, da in diesem Falle ja auch von Isophoten nicht mehr gesprochen werden kann.

Geht man schließlich noch auf den Spezialfall $\lambda = 1$ über, so folgt zunächst aus (7)

$$K = \frac{v_3 - (2 - v_3)\cos\alpha}{(2 - v_3)\sin\alpha},$$

oder wenn $\frac{2 - v_3}{v_3} = b$ gesetzt wird:

$$K = \frac{1 - b\cos\alpha}{b\sin\alpha}.$$

Damit wird aber nach einigen Reduktionen

$$\frac{1 + K^2}{K^2} = \frac{1 - 2b\cos\alpha + b^2}{(1 - b\cos\alpha)^2}$$

und die Gleichung (8a) der Isophoten nimmt die Form

$$x^2 + \frac{1 - 2b\cos\alpha + b^2}{(1 - b\cos\alpha)^2} y^2 = 1$$

an, die in Müllers „Photometrie der Gestirne" angeführt ist und die sich aus der dritten Gleichung (1) durch Einführung von (2) direkt hätte ableiten lassen.

Als Schlußergebnis ergibt sich, daß nur das Lambertsche Beleuchtungsgesetz eine Verteilung der Isophoten ergibt, die mathematisch und physikalisch plausibel wäre. Daß dieses Gesetz trotzdem den Tatsachen nicht entspricht, folgt aber bekanntlich daraus, daß es für immer kleiner werdende α auch immer geringere Helligkeiten des positiven Randes ergibt, der für $\alpha = 0$, also für volle Beleuchtung schließlich sogar die scheinbare Helligkeit Null annehmen müßte, was den Beobachtungen nicht im Entferntesten entspricht.

Aus dem Eulerschen und dem Lommel-Seeligerschen Beleuchtungsgesetz dagegen, die beide eine physikalisch unmögliche Isophotenverteilung ergeben, folgt für volle Beleuchtung eine gleichmäßige

Scheibenhelligkeit, wie sie sich durch die Beobachtungen zu bestätigen scheint; während aber dabei das Lommel-Seeligersche Gesetz auch noch für alle $\alpha > 0$ einen möglichen Wert liefert für die Differenz der Helligkeiten am positiven und negativen Rande, wird diese Differenz nach dem Eulerschen Gesetz unendlich groß, also wieder unmöglich.

Daß keines der drei Beleuchtungsgesetze also der richtige Ausdruck für die diffuse Reflexion ist, ist ja übrigens bekannt. Verschiedene Versuche, über die vielleicht später einmal wird berichtet werden können, scheinen mir vorläufig gezeigt zu haben, daß eine Korrektion in dem Sinne, daß durch einen Faktor oder durch ein Zusatzglied auch die neben der reinen diffusen Reflexion immer mehr oder weniger auftretende diffuse Spiegelung berücksichtigt wird, vielleicht geeignet sein wird, zu einem besseren Ausdruck des Beleuchtungsgesetzes zu führen.

Wien, September 1926.

Über elektrische Anisotropie der kristallinischen Flüssigkeiten.

Von **Mieczyslaw Jeżewski** in Krakau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

Es wurden Messungen der Dielektrizitätskonstanten von p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol, welche in flüssigem Zustande kristallinische Eigenschaften haben, außerhalb und im Magnetfelde, bei verschiedenen Temperaturen, sowie bei verschiedenen Winkeln zwischen den magnetischen und elektrischen Linien ausgeführt. Die Theorie von Ornstein ist mit den aus den früheren Untersuchungen erhaltenen Zahlen verglichen.

1. Vor zwei Jahren habe ich festgestellt, daß das Magnetfeld einen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante von kristallinischen Flüssigkeiten ausübt, und diesen Einfluß habe ich quantitativ verfolgt[1]). Meine Ergebnisse haben eine Bestätigung in der gleichzeitig mit mir veröffentlichten, übrigens nur qualitativen Arbeit des Herrn W. Kast erfahren[2]). Im Verfolg obiger Arbeit habe ich nunmehr möglichst genaue Messungen der Dielektrizitätskonstanten des p-Azoxyphenetols und p-Azoxyanisols, und zwar bei versehiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Richtungen des Magnetfeldes unternommen.

2. Um eine geeignet hohe Temperatur konstant halten zu können, habe ich einen in Fig. 1 dargestellten Thermostaten gebaut. Das Öl (3 Liter) im Kupfergefäße A wurde durch einen elektrischen Ofen geheizt und durch die Rührer R_1 und R_2 in rasche Zirkulation durch die Röhren B, C, D, E getrieben. In den Thermostaten tauchte ein Quecksilberregulator Q, welcher durch ein Relais auf den Heizstrom wirkte.

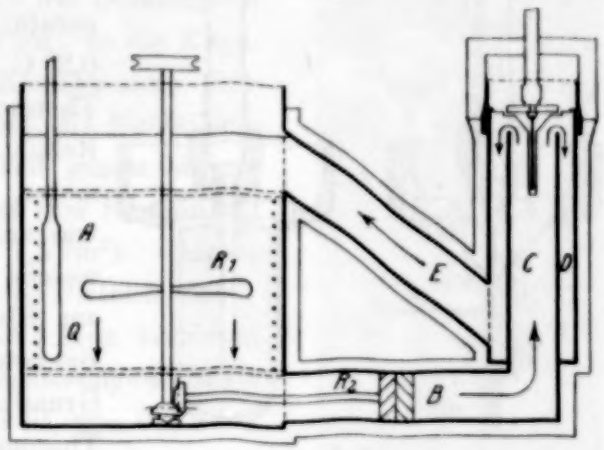


Fig. 1.

Der Meßkondensator ist in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt. Er bestand aus einem Messingtrog M, dessen oberer zylindrischer Teil genau in das Rohr D hineinpaßte. Dieser Messingtrog bildete die eine Belegung des Kondensators. In der Mitte des Troges war auf der Glasplatte G eine

[1]) M. Jeżewski, Journ. de phys. et le Radium (6) **5**, 59, 1924.
[2]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924.

Messingplatte K von 0,98 mm Dicke befestigt, welche die zweite Belegung des Kondensators bildete. Der Abstand zwischen der Platte und den Wänden des Troges betrug 0,7 mm. Zum Einschalten des Kondensators diente ein Messingstift L. Am oberen vernickelten Rande des Rohres D des Thermostaten war eine Skale eingeschnitten; ein Strich wiederum am zylindrischen Teile des Meßkondensators gestattete das Ablesen des Winkels zwischen den Belegungen des Kondensators und der Richtung des Magnetfeldes. Der ganze Thermostat zusammen mit dem Meßkondensator war mit einer 9 mm dicken Filzschicht bedeckt.

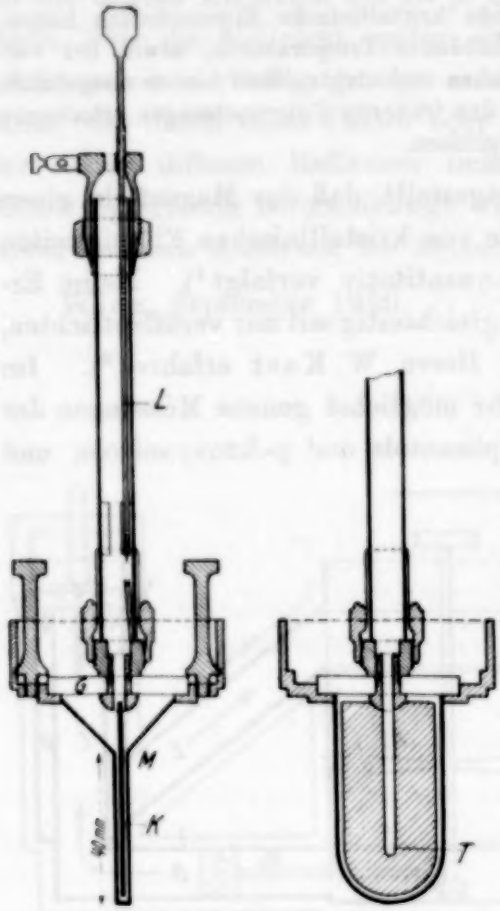


Fig. 2.

Die Temperatur im Meßkondensator wurde mit einem Thermoelement gemessen, das sich in einem Glasröhrchen in einem Ausschnitt der inneren Platte befand (Punkt T, Fig. 2). Die Schwankungen der Temperatur im Meßkondensator haben 0,2° C niemals überstiegen. Der Thermostat mit Meßkondensator und Relais, sowie ein kleiner Elektromotor, welcher die Rührer betätigte, war auf einer Grundplatte montiert, welche auf eisernen Schienen glitt, die am Elektromagnet befestigt waren. Bei entsprechender Einstellung dieser Grundplatte konnte der Teil D des Thermostaten mit dem Meßkondensator in das Interferrikum eines du Boisschen Halbringelektromagnets von Hartmann und Braun hinein geschoben werden. Die Fig. 4 stellt das Rohr D des Thermostaten und den von Filz entblößten Meßkondensator zwischen den Polen des Elektromagnets dar.

Trotz des 7 cm großen Abstandes der Pole des Elektromagneten (Durchmesser derselben 40 mm) betrug die Intensität des magnetischen Feldes, mit Wismutspirale von Hartmann und Braun gemessen, bei einem Strome von 30 A 5000 Gauß. Wie aus meinen früheren Messungen bekannt ist, ändern sich die Dielektrizitätskonstanten der genannten Ver-

bindungen beim Wachsen des Magnetfeldes über 2000 Gauß nur sehr wenig. Die zu erreichende Größe des Magnetfeldes war also für die beabsichtigten Messungen vollkommen genügend.

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit der schon früher von mir ausgearbeiteten Resonanzmethode [1]) gemessen. Die benutzte Wellenlänge war 250 m.

Da bei den Messungen immer nur der enge Teil des Meßkondensators mit der Flüssigkeit gefüllt war, mußte ich die Kapazität dieses Teiles bestimmen. Um sie zu ermitteln, habe ich zuerst die Kapazität C_1 des leeren Kondensators, dann die Kapazität C_2 des mit Benzol gefüllten Kondensators gemessen (die Dielektrizitätskonstante des Benzols ε habe ich besonders bestimmt). Die unbekannte Kapazität ergibt sich aus der Formel

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\varepsilon - 1}.$$

Fig. 3.

Die Bestimmung dieser Kapazität wurde einigemal wiederholt, jedoch beträgt die Genauigkeit der Messung nicht mehr als 3 Proz., da die Kapazität des engen Teiles des Kondensators sehr klein (ungefähr 12 cm) ist und die Neufüllung des Kondensators mit Flüssigkeit genau bis zur selben Höhe sehr schwierig war (der Rauminhalt dieses Teiles beträgt ungefähr 1,5 cm^3). Daraus folgt, daß die absoluten Werte der Dielektrizitätskonstanten nicht genauer als bis 3 Proz. bestimmt werden konnten. Die relativen Änderungen konnte ich jedoch mit einer Genauigkeit von 0,2 Proz. ermitteln.

An dem Rande der inneren Messingplatte verlaufen die elektrischen Linien in anderen Richtungen als in dem übrigen Teile des Meßkondensators. Die Randkapazität ist jedoch sehr klein (ungefähr 3 Proz.), so daß ihre Berücksichtigung bei den Messungen im magnetischen Felde eine Korrektur hervorgerufen hätte, die kleiner als der Meßfehler wäre.

Das Paraazoxyphenetol und das Paraazoxyanisol wurden von Kahlbaum bezogen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindungen war im Gegensatz zu den Beobachtungen von W. Kast so klein, daß ihre

[1]) M. Jeżewski, Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922.

Dielektrizitätskonstante ohne irgendwelche Schwierigkeit nach der Resonanzmethode gemessen werden konnte.

3. Eine Reihe von Messungen wurde zwecks Bestimmung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε des p-Azoxyphenetols und p-Azoxyanisols von der Temperatur vom Schmelzpunkt ab bis weit über den Klärpunkt durchgeführt. Die betreffenden Dielektrizitätskonstanten wurden einmal ohne Magnetfeld, das zweite Mal in einem Magnetfelde von

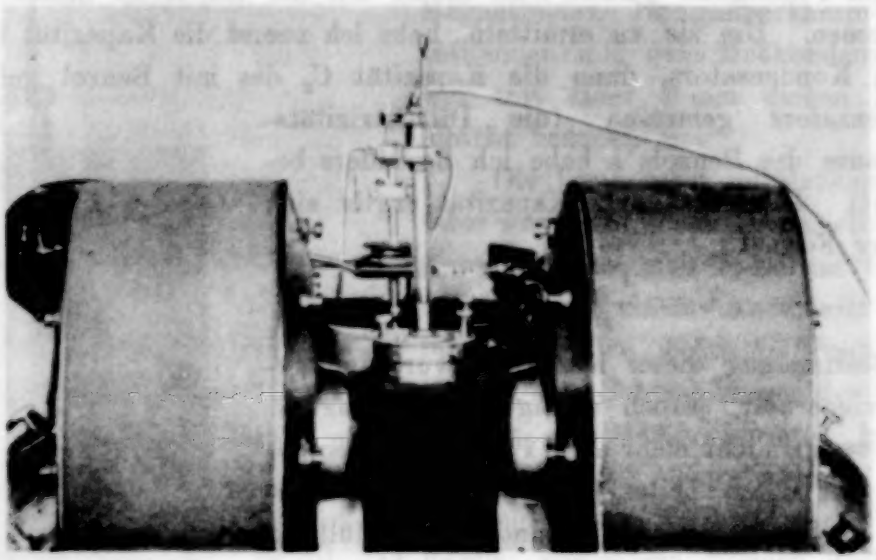


Fig. 4.

5000 Gauß gemessen. Die magnetischen Linien verliefen bei diesen Messungen immer parallel zu den elektrischen Linien im Kondensator, also senkrecht zu den Belegungen des Kondensators. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser Messungen.

Tabelle 1. p-Azoxyphenetol.
$H = 5000$ Gauß.

Temperatur t	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde	$-\Delta\varepsilon$	Temperatur t	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde	$-\Delta\varepsilon$
138,7	5,02	4,74	0,28	164,2	4,96	4,80	0,16
139,7	5,02	4,75	0,27	165,8	4,98	4,82	0,16
142,4	5,02	4,75	0,27	166,0	4,97	4,85	0,12
147,3	5,00	4,76	0,24	167,1	4,97	4,86	0,11
150,5	5,01	4,77	0,24	167,7	4,95	4,93	0,02
152,4	4,99	4,75	0,24	169,0	4,96	4,95	0,01
157,8	4,97	4,75	0,22	171,0	4,94	4,94	0
160,0	4,97	4,77	0,20	172,2	4,91	4,91	0
162,5	4,97	4,79	0,18	179,5	4,84	4,84	0
162,7	4,96	4,78	0,18	189,5	4,77	4,77	0

Tabelle 2. p-Azoxyanisol.
$H = 5000$ Gauß.

Temperatur t	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde	$-\Delta\varepsilon$	Temperatur t	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde	$-\Delta\varepsilon$
120,6	5,31	5,15	0,16	135,5	5,25	5,25	0
124,4	5,29	5,14	0,15	138,6	5,23	5,23	0
128,8	5,25	5,14	0,11	140,9	5,23	5,23	0
131,4	5,24	5,14	0,10	150,9	5,15	5,15	0
134,3	5,25	5,23	0,02				

Tabelle 3. p-Azoxyphenetol.
$H = 5000$ Gauß.

α	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde beob.	ε im Magnetfelde ber.
	Temperatur 141,7°		
0°	5,02	4,75	4,75
20	—	4,78	4,78
40	—	4,86	4,86
50	—	4,91	4,90
60	—	4,95	4,95
70	—	4,98	4,98
90	—	5,01	5,01
	Temperatur 164,4°		
0°	4,97	4,81	4,81
20	—	4,82	4,82
40	—	4,88	4,87
50	—	4,90	4,90
60	—	4,93	4,92
70	—	4,95	4,95
90	—	4,97	4,97

Tabelle 4. p-Azoxyanisol.
$H = 5000$ Gauß.

α	ε ohne Magnetfeld	ε im Magnetfelde beob.	ε im Magnetfelde ber.
	Temperatur 120°		
0°	5,31	5,15	5,15
20	—	5,17	5,16
40	—	5,22	5,21
50	—	5,24	5,24
60	—	5,27	5,27
70	—	5,29	5,29
90	—	5,31	5,31
	Temperatur 130°		
0°	5,25	5,15	5,15
20	—	5,16	5,16
45	—	5,20	5,20
70	—	5,24	5,24
90	—	5,25	5,25

Tabelle 5. p-Azoxyphenetol.

H in Gauß	ε	$-\Delta\varepsilon$ beob.	$-\Delta\varepsilon$ ber.	H in Gauß	ε	$-\Delta\varepsilon$ beob.	$-\Delta\varepsilon$ ber.
	Temperatur 143° C				Temperatur 154° C		
0	5,02	0	—	0	4,98	0	—
150	5,00	0,02	0,08	150	4,98	0	0,05
300	4,96	0,06	0,17	500	4,87	0,11	0,16
500	4,87	0,15	0,21	1000	4,78	0,20	—
1000	4,78	0,24	—	4000	4,74	0,24	—
2000	4,77	0,25	0,26	7350	4,74	0,24	0,245
4000	4,75	0,27	—				
7350	4,73	0,29	0,27				

Die Kurven in der Fig. 5 stellen die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der untersuchten Verbindungen von der Temperatur mit und ohne Magnetfeld dar.

Die zweite Reihe von Messungen hatte zum Zweck, die Dielektrizitätskonstante derselben Körper im Magnetfeld in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen den magnetischen und elektrischen Linien im Kondensator zu messen. Folgende Tabellen 3 und 4 geben die Resultate wieder.

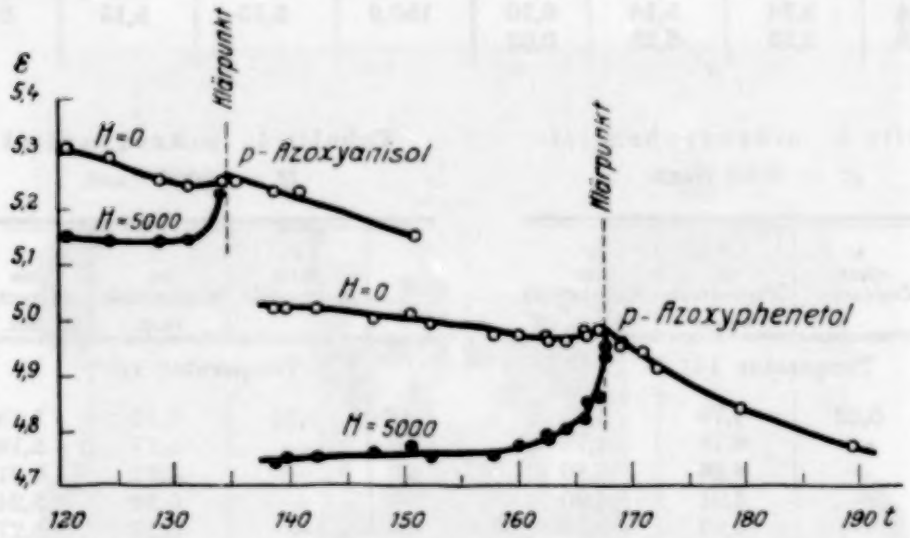


Fig. 5.

Die Kurven in der Fig. 6 stellen die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der untersuchten Verbindungen von dem Winkel zwischen den magnetischen und elektrischen Linien dar.

Durch diese Messungen wird meine frühere Beobachtung [1]) bestätigt, laut welcher ein Magnetfeld, dessen Linien zu den elektrischen Linien im Meßkondensator senkrecht stehen, keinen Einfluß auf die Größe der

Tabelle 6. p-Azoxyanisol.
Temperatur 122° C.

H in Gauß	ε	$-\Delta\varepsilon$ beob.	$-\Delta\varepsilon$ ber.
0	5,30	0	—
300	5,23	0,07	0,08
500	5,20	0,10	0,10
1000	5,18	0,12	—
2000	5,16	0,14	0,13
4000	5,14	0,16	—
7350	5,16	0,14	0,14

[1]) M. Jeżewski, l. c.

Dielektrizitätskonstante ausübt. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der untersuchten Verbindungen von dem Winkel zwischen den magnetischen und elektrischen Linien wird durch folgende Formel äußerst genau wiedergegeben:

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_0 \cos^2\alpha + \varepsilon_{90} \sin^2\alpha,$$

was aus der letzten Spalte der Tabellen 1 und 6 zu ersehen ist.

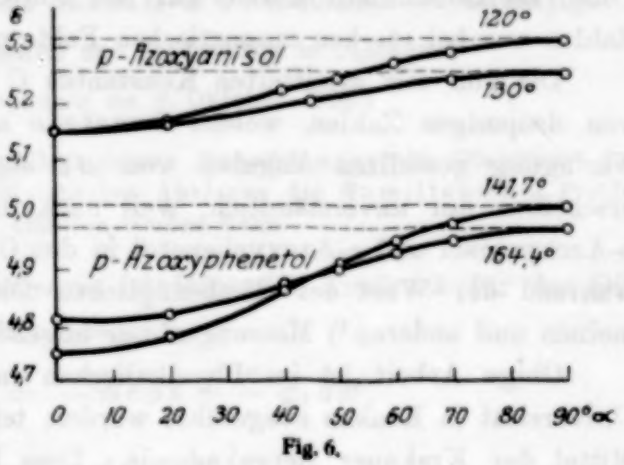


Fig. 6.

4. In meiner früheren Arbeit habe ich die Abnahme der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Intensität des Magnetfeldes nur prozentisch angegeben, jetzt aber bin ich imstande die absoluten Werte mitzuteilen.

Herr L. S. Ornstein hat in den Annalen der Physik [1]) einen Beitrag zur Theorie der flüssigen Kristalle veröffentlicht. Unter der Voraussetzung, daß die anisotropen Flüssigkeiten Kristallaggregate sind, worin die dielektrisch anisotropen Teilchen sich im Magnetfelde orientieren, erhält er eine Formel

$$\Delta\varepsilon = C\left[1 - \frac{x}{H}\,\mathrm{cotgh}\,\frac{3H}{x} + \frac{1}{3}\left(\frac{x}{H}\right)^2\right],$$

wo $x = \frac{3kT}{\mu}$, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, μ das magnetische Moment eines Teilchens und C eine unbekannte Funktion der Temperatur bedeutet. Diese Formel gibt die Abhängigkeit der Abnahme der Dielektrizitätskonstante vom magnetischen Felde an. Aus dem Vergleich meiner Zahlen mit der Formel von L. S. Ornstein habe ich folgende Konstanten abgeleitet (aus den bei 1000 und 4000 Gauß erhaltenen Daten):

p-Azoxyphenetol { Temperatur 143°: $x = 140$, $C = -0{,}280$
„ 154°: $x = 210$, $C = -0{,}253$

p-Azoxyanisol, „ 122°: $x = 150$, $C = -0{,}143$.

Für das Moment μ der Teilchen findet man:

für p-Azoxyphenetol { bei der Temperatur 143°: $\mu = 1{,}23 \cdot 10^{-15}$
„ „ „ 154°: $\mu = 0{,}82 \cdot 10^{-15}$

„ p-Azoxyanisol $\mu = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$.

[1]) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.

Die letzte Spalte obiger Tabellen 5 und 6 enthält die Werte von $-\Delta\varepsilon$, welche mit Zuhilfenahme der Formel von Ornstein ausgerechnet sind. Diese Werte stimmen jedoch mit den von mir experimentell erhaltenen Zahlen nur bei starken magnetischen Feldern überein.

Die von mir ermittelten Konstanten C und x divergieren erheblich von denjenigen Zahlen, welche Ornstein aus den ihm von Kast zur Verfügung gestellten Angaben von $\Delta\varepsilon$ abgeleitet hat. Die Angaben erscheinen mir unverständlich, weil nach ihnen die Werte von $\Delta\varepsilon$ des p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol in den Grenzen 0,3 bis 7,8 variieren, während der Wert der diesbezüglichen Dielektrizitätskonstanten nach meinen und anderen[1]) Messungen nur ungefähr 5 beträgt.

Obige Arbeit ist im Physikalischen Institut der Jagellonischen Universität in Krakau ausgeführt worden, teilweise unter Benutzung der Mittel der Krakauer Bergakademie. Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. K. Zakrzewski, möchte ich bei dieser Gelegenheit besten Dank für die Überlassung von Apparaten aussprechen.

[1]) The Svedberg, Ann. d. Phys. 49, 452, 1916.

Zur Ableitung der Klein-Fockschen Gleichung.

Von **D. Iwanenko** und **L. Landau** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, daß die verallgemeinerte Schrödingersche Gleichung durch einen Übergang aus dem relativistischen Analogon des Hamiltonschen Problems erhalten werden kann.

Aus der Relativitätstheorie ist folgender Ausdruck für das Differential der Wirkungsfunktion bekannt:

$$dW = -mc\,ds + \frac{e}{c}\varphi_k\,dx^k, \tag{1}$$

wo

$$ds^2 = -dx_k\,dx^k.$$

Die generalisierten Momente sind gegeben durch

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^k} = \frac{\partial (dW)}{\partial (dx^k)} = +mc\,\frac{dx_k}{ds} + \frac{e}{c}\varphi_k, \tag{2}$$

$$\left(L = \frac{dW}{dt} \text{ die Lagrangesche Funktion}\right).$$

Weiter folgt:

$$p_k - \frac{e}{c}\varphi_k = mc\,\frac{dx_k}{ds},$$

$$\left(p_k - \frac{e}{c}\varphi_k\right)\left(p^k - \frac{e}{c}\varphi^k\right) + m^2c^2 = 0\,^{1}). \tag{3}$$

Andererseits gilt:

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial x^k} = W_{.k}, \tag{4}$$

also

$$W_{.k}\,W^{.k} - 2\,\frac{e}{c}\,\varphi^k W_{.k} + \frac{e^2}{c^2}\,\varphi_k\varphi^k + m^2c^2 = 0. \tag{5}$$

Machen wir eine der Schrödingerschen[2]) ähnliche Annahme, daß die Gleichung (5) der Grenzfall einer linearen Gleichung für

$$\psi = e^{\frac{i}{h}W}\,^{3}) \quad \text{bei} \quad h \to 0$$

---

[1]) Siehe auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 405, 1926.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926.

[3]) h bezeichnet die 2π mal verkleinerte Plancksche Konstante.

ist, so folgt mit Rücksicht auf:

$$\psi_{.x} = \frac{i}{h}\,\psi\, W_{.x},$$

$$\psi^{.k}_{.k} = \frac{-1}{h^2}\,\psi\, W_{.k}\, W^{.k},$$

$$\psi^{.k}_{.k} - 2\,\frac{e}{c}\,\frac{i}{h}\,\varphi^k\,\psi_{.k} - \frac{1}{h^2}\left(m^2 c^2 + \frac{e^2}{c^2}\,\varphi_k \varphi^k\right)\psi = 0\,^{1}). \qquad (6)$$

Diese Gleichung fällt mit derjenigen von Klein-Fock[2]) zusammen, welche also auch ohne die etwas künstliche Einführung der fünften Koordinate erhalten werden kann[3]).

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Es sei bemerkt, daß im feldfreien Falle aus (6) die Geschwindigkeit der de Broglieschen Phasenwellen leicht erhalten werden kann. Die Substitution ergibt nämlich $\psi = \psi'\, e^{\frac{i}{h}Et}$, wo ψ' nicht von t abhängt, wegen

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{m^2 c^2}{h^2}\,\psi = 0$$

und

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -\frac{E^2}{h^2}\,\psi,$$

$$\nabla^2\psi - \left(\frac{1}{c^2} - \frac{m^2 c^2}{E^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0.$$

Setzen wir

$$E = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{c^2}}},$$

so ist

$$\nabla^2\psi - \frac{b^2}{c^4}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0,$$

oder die gesuchte Geschwindigkeit $V = \frac{c^2}{b}$, was auch unmittelbar aus der relativistischen Hamiltonschen Gleichung (5) erschlossen werden konnte.

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; V. Fock, ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat E. Schrödinger (Ann. d. Phys. **81**, 132, 1926) dieselbe Gleichung mit Hilfe der Operatorenmethode gewonnen.

Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung.

(Bemerkungen zu der gleichbetitelten Notiz von Z. Klemensiewicz.)

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 15. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, in welchem Sinne aus dem Versagen der Rayleigh-Jeansschen Strahlungsformel auf die Strahlungseigenschaften wirklicher Materie zurückgeschlossen werden kann.

Herr Klemensiewicz geht in seiner Notiz [1]) von der Feststellung aus, daß weder zwei isolierte elektromagnetische Wellen im leeren Raume noch zwei im evakuierten Spiegelwürfel befindliche stehende Wellen [2]) Wechselwirkungen von der Art aufeinander ausüben können, wie sie für die Anwendbarkeit statistischer Betrachtungen auf die Strahlungsvorgänge unerläßlich sind. Dieser Sachverhalt ist schon bei anderen Gelegenheiten für das Problem der Strahlungsstatistik als ganz besonders kennzeichnend hervorgehoben worden [3]). Jeder legitime Aufbau einer Strahlungsstatistik muß danach von der Wirksamkeit eines regellos funktionierenden Mechanismus Gebrauch machen, welcher den Energie- und Impulsaustausch zwischen den Wellen (oder deren Äquivalenten) besorgt und darin die prinzipiell unausschließbare Anteilnahme realer Materie an den Strahlungsvorgängen idealisierend vertritt.

Es muß fraglos zugestanden werden, daß die Notwendigkeit eines derartigen Mechanismus in manchen grundlegenden Untersuchungen zur Strahlungstheorie die ihr zukommende explizite Beachtung nicht gefunden hat. Herr Klemensiewicz meint nun, es habe allgemein als erwiesen gegolten, daß eine Anwendung der klassischen Mechanik und Elektrodynamik auf „reine Strahlung im Raume“ unbedingt zum Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetz, also zum Widerspruch mit der Erfahrung führt, was jetzt offenkundig als unbewiesen anzuerkennen sei. Der „vermeintliche“ Widerspruch habe eben seinen Grund darin, daß die Theorie

---

[1]) Z. Klemensiewicz, ZS. f. Phys. **39**, 151, 1926.

[2]) Herr Klemensiewicz beruft sich hier auf Ausführungen des Verfassers, ZS. f. Phys. **37**, 321, 1926.

[3]) Siehe namentlich A. Smekal, Statistische und molekulare Theorie der Wärme, in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Band 9, Berlin, Springer, 1926, Ziff. 67 oder auch Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie, Leipzig, Teubner, 1926 (Sonderabdruck aus der Enzyklopädie, Band V, 28), Nr. 7b, insbesondere S. 934—935.

mit einer idealen geordneten, anstatt mit einer real natürlichen ungeordneten Strahlung gerechnet habe, und es sei nunmehr klar, daß das Wesen der Quanten nicht unbedingt als eine Eigenschaft der strahlenden Energie oder der des Raumes angesehen werden müsse, sondern auf die besondere Art der Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie zurückgeführt werden dürfe. — Diese Schlußweise könnte den Anschein erwecken, als wäre eine legitime statistische Ableitung der Rayleigh-Jeansschen Strahlungsformel überhaupt unausführbar und daher auch jeder Rückschluß auf die Tragweite der klassischen Gesetze aus ihrem Versagen unmöglich. Wenn man bedenkt, daß die klassische Elektrodynamik über die Wechselwirkungen zwischen Wellenstrahlung und klassisch-elektromagnetischer Materie ganz bestimmte Aussagen macht, so erkennt man unmittelbar, daß, auf diese Aussagen gestützt, der Aufbau einer konsequenten klassisch-elektromagnetischen Strahlungsstatistik ohne weiteres vorgenommen werden kann. Das Ergebnis einer derartigen Statistik ist, wie am deutlichsten von der bekannten Untersuchung des klassischen Impulsgleichgewichtes zwischen Materie und Strahlung durch Einstein und Hopf[1]) dargetan wird, eine jetzt völlig einwandfreie Begründung des Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetzes. Die Widerlegung dieses Ergebnisses durch die Erfahrung bedeutet daher nichts anderes als eine Widerlegung der klassisch-elektromagnetischen Folgerungen über die Art der Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie. Im Gegensatz zu der unbestimmteren Folgerung von Klemensiewicz ergibt sich aus den Strahlungsgesetzen allein somit schon ohne jede Unsicherheit, daß die Strahlungseigenschaften der wirklichen Materie von den aus der klassischen Elektrodynamik folgenden verschieden sein müssen[2]).

Charlottenburg, 10. Oktober 1926.

---

[1]) A. Einstein und L. Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910.
[2]) Siehe etwa Enzyklopädieartikel (l. c.), S. 935 und Anm. 146.

Bemerkung zu einer Veröffentlichung von Herrn Hans Reichenbach[1]).

Von **R. Bass** in Wien.

(Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

In seiner „Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre“ [2]) gibt Reichenbach folgende Definition der Begriffe „früher“ und „später“: «Von zwei in P stattfindenden Ereignissen E_1 und E_2 heißt E_2 „später“ als E_1, wenn man einen Signalzug derart wählen kann, daß der Abgang mit E_1 und die Ankunft mit E_2 zusammenfällt. E_1 heißt dann früher als E_2.»

Damit diese Festsetzung möglich ist, müssen die Begriffe „Absendung“ und „Ankunft“ unabhängig von der Zeit definiert sein. In der im Titel erwähnten Arbeit beschreibt Reichenbach eine Methode [3]), die diesem Zwecke dient. Es sei hier vermerkt, daß sich eine allgemeine Untersuchung dieser Methode in meiner im Erscheinen begriffenen Arbeit „Kausalgesetz und Zeitrichtung“ [4]) befindet.

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 106, 1926.
[2]) Braunschweig 1924.
[3]) Axiomatik, S. 21.
[4]) Ann. d. Philosophie.

Bemerkung zu meiner Arbeit: „Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls“ [1]).

Von **F. Lütgemeier** in Gelsenkirchen i. W.

(Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Durch eine briefliche Mitteilung bin ich nachträglich darauf aufmerksam geworden, daß bereits im Jahre 1918 Herr Fr. Reiche [2]) eine Formel abgeleitet hat, die mit meiner Gleichung (18) identisch ist. Der Satz, daß die Schwarzschildsche Formel für die Energie von Molekülen mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten noch angenähert gilt, wenn zwei Hauptträgheitsmomente nahezu gleich sind, ist also schon von Herrn Reiche gefunden.

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 251, 1926.
[2]) Fr. Reiche, Phys. ZS. **19**, 394, 1918.

Berichtigung

zur Arbeit: Wilh. Schütz, Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes in schwachen Magnetfeldern usw. ZS. f. Phys. **38**, 864, 1926.

1. Seite 875, Zeile 1 lies $|\mu| < 1 \times 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ statt $|\mu| < 1 \times 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

2. Seite 876, Zeile 11 lies $E_\mu = F^2 \cdot \sin^2 \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4 c \mu^2}\, e^{-\frac{l \varrho \nu'}{4 c \mu^2}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2}\right)}$ statt

$E_\mu = F^2 \cdot \sin^2 \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4 c \mu^2} \cdot e^{-\frac{\varrho \nu'}{4 \nu_0 \mu^2}\left(1 + \frac{3}{2}\cdot\frac{\gamma^2}{\mu^2}\right)}$.

3. Die auf Seite 877 gegebene Abschätzung des Faktors 22 läßt sich bei gebührender Berücksichtigung der Versuchsbedingungen durch eine zwangsläufige Näherungsrechnung ersetzen. Der Zahlenwert des Faktors wird dadurch etwas geändert, die an sein Vorhandensein geknüpften Überlegungen bleiben jedoch unverändert bestehen. Wir werden bald mit neuem Versuchsmaterial darauf zurückkommen.

Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik.

Von **Max Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

Auf Grund der statistischen Auffassung der Quantenmechanik, die kürzlich an Hand der Stoßvorgänge entwickelt wurde, läßt sich der dem Ehrenfestschen Adiabatenprinzip analoge Satz formulieren und beweisen.

Einleitung. Die folgende Mitteilung soll dazu dienen, die Auffassung von dem Sinne der Quantenmechanik zu stützen, die ich kürzlich[1]) an Hand der Stoßvorgänge zu begründen versucht habe. Diese Auffassung knüpft an den Schrödingerschen Formalismus an, interpretiert aber diesen in gänzlich anderer Weise als der Urheber dieser Theorie in seinen ersten Mitteilungen. Inzwischen hat Herr Schrödinger in seiner neuesten Veröffentlichung[2]) einen Standpunkt eingenommen, der, wie mir scheint, von seinem früheren abweicht und unabhängig von meinen Argumenten zu einer Deutung kommt, die der meinigen verwandt ist. Früher nämlich hat Schrödinger verfochten, daß es „Wellenpakete" gibt, die nicht zerfließen, sondern beisammenbleiben und als Ganzes näherungsweise die Bewegung eines Teilchens (Elektrons) vortäuschen. Er belegte diese Annahme durch allgemeine Betrachtungen über die Analogie zwischen geometrischer Optik und Wellenoptik einerseits, korpuskularer Meckanik und Wellenmechanik andererseits; vor allem aber durch ein Beispiel[3]), bei dem sich alles durchrechnen läßt. Doch scheint mir beides nicht beweisend. Einmal gibt es doch auch in der Optik keine „Wellenpakete", sonst hätte die Lichtquantentheorie leichteres Spiel gehabt; sodann ist das Beispiel, der harmonische Oszillator, wohl ganz singulär und kein Vorbild für andere Fälle. Ich möchte aber nicht gegen diese Auffassung polemisieren, sondern lieber den anderen Standpunkt erläutern und seine Brauchbarkeit durch neue Anwendungen belegen. Dieser Standpunkt besteht darin, in der Quantenmechanik eine Verschmelzung von Mechanik und Statistik zu sehen, in folgendem Sinne: Die neue Mechanik beantwortet nicht, wie die alte, die Frage: „wie bewegt sich ein Teilchen", sondern die Frage: „wie wahrscheinlich ist es, daß ein Teilchen sich in gegebener Weise bewegt". Es werden

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926 (4. Mitteilung).
[3]) Derselbe, Naturw. **14**, 664, 1926.

also Teilchen (Punktladungen, Elektronen) angenommen, doch streng-genommen nur in kräftefreien Räumen. Die Teilchen sind immer von einem Wellenvorgang[1]) begleitet; diese de Broglie-Schrödingerschen Wellen hängen von den Kräften ab und bestimmen durch das Quadrat ihrer Amplitude die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in dem der Welle entsprechenden Bewegungszustand vorhanden ist. In seiner letzten Mitteilung beschäftigt sich auch Schrödinger mit dem Amplitudenquadrat der Wellen und führt dafür den Ausdruck „Gewichtsfunktion" ein, der sich der Terminologie der Statistik schon sehr nähert. Aber ich habe den Eindruck, daß Schrödinger anstrebt, die Quantenprozesse durch eine kausale Kontinuumstheorie im klassischen Sinne darzustellen. Das scheint mir allerdings nicht möglich. Natürlich ist kein Zweifel, daß die Schrödingerschen Formeln richtig sind; die mathematische Durchdringung der Quantengesetze, die er geleistet hat, ist sicherlich der Schlüssel zu ihrem wahren Verständnis. Glücklicherweise führen die Formeln, die sich ja bisher fast ausschließlich auf stationäre Zustände beziehen, keineswegs zwangsläufig zu der Schrödingerschen Interpretation. Vielmehr scheint es unerläßlich, hier die Grundgedanken der von Heisenberg begründeten Matrizenform der Theorie heranzuziehen. Diese Gedanken sind direkt aus der natürlichen Beschreibung der Atomprozesse durch „Quantensprünge" erwachsen und betonen den klassisch-geometrisch unfaßbaren Charakter dieser Vorgänge. Daß beide Formen der Theorie für die stationären Zustände zu gleichen Ergebnissen kommen, steht fest; fraglich ist nur, wie nichtstationäre Abläufe zu behandeln sind. Hierbei erweist sich der Schrödingersche Formalismus als wesentlich handlicher, vorausgesetzt, daß man ihn im Heisenbergschem Sinne ausdeutet. Ich möchte also eine Verschmelzung beider Betrachtungsweisen befürworten, bei der jeder eine ganz bestimmte Aufgabe zukommt. Dieser Versuch ist bereits in meinen kürzlich veröffentlichten Ansätzen zur Stoßtheorie enthalten: die Sache wird aber klarer, wenn man den Grenzfall ins Auge faßt, wo der eine der beiden Stoßpartner durch den Stoß nicht merklich beeinflußt wird (z. B. schnelle α-Strahlen gegen locker gebundene Elektronen), oder etwas allgemeiner den Fall, wo ein Atom unter der Wirkung von Kräften mit vorgegebenem Zeitablauf steht. Hier kann man als Kriterium für die Vernünftigkeit der Resultate die Frage stellen, ob im Grenzfall unendlich langsam veränderlicher Einwirkung ein dem

[1]) Die Wellen laufen im $3N$-dimensionalen „Konfigurationsraum"; man kann aber aus ihnen für jedes Teilchen Wellen im dreidimensionalen Raume herstellen (siehe die soeben zitierte 1. Mitteilung Schrödingers in den Ann. d. Phys.).

Ehrenfestschen Adiabatensatz analoger Satz besteht und wie dieser lautet. Die Aufstellung dieses Satzes soll das Endziel dieser Arbeit sein.

§ 1. Definition der Zustands- und Übergangswahrscheinlichkeiten. Wir betrachten ein Atom mit ruhendem (unendlich schwerem) Kern und beliebig vielen Elektronen, deren rechtwinklige Koordinaten wir symbolisch in dem Zeichen x zusammenfassen. Dann lautet die Schrödingersche Differentialgleichung für den Fall, daß die potentielle Energie U außer von x explizite von der Zeit abhängt[1]):

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2} U(x,t)\,\psi - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

Ist das Atom sich selbst überlassen, so ist die potentielle Energie eine Funktion $U(x)$ von x allein; dann existieren stationäre Zustände, denen Lösungen der Form

$$\psi(x,t) = \psi_n(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{2}$$

entsprechen[2]). Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß das System nicht entartet ist, also alle W_n voneinander verschieden sind. Die $\psi_n(x)$ sind orthogonal und seien auf 1 normiert:

$$\int \psi_n(x)\,\psi_m^*(x)\,dx = \delta_{nm}. \tag{3}$$

Durch Superposition der Funktionen (2) erhält man eine allgemeinere Lösung (die allgemeinste, die dem Integral

$$\int |\psi(x,t)|^2\,dx$$

einen endlichen Wert erteilt):

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}. \tag{4}$$

Es ist nun die Frage, was diese Funktion physikalisch bedeutet.

Schrödinger meint, wie aus seiner letzten Mitteilung[3]) hervorgeht, daß im einzelnen Atom gleichzeitig „mehrere Eigenschwingungen erregt" sein können. Es ist mir nicht ganz klar, ob mit „Erregung einer Eigenschwingung" dasselbe gemeint ist, was man in der älteren, Bohrschen Sprechweise ausdrückte, wenn man sagte, das Atom ist „in einem stationären

---

[1]) Diese Gleichung, die Schrödinger in seiner letzten Mitteilung angibt, läßt sich auch durch Grenzübergang aus der fünfdimensionalen Formel von O. Klein (ZS. f. Phys. **37**, 904, 1926) gewinnen.

[2]) Wir beschränken uns hier und im folgenden auf die Betrachtung des diskreten Termspektrums.

[3]) Siehe besonders l. c., § 3; hier findet sich z. B. S. 122 oben der Satz: „Erstens müssen zwei Eigenschwingungen u_k und u_l kräftig erregt sein" ....

Zustande". Jedenfalls ist der Satz, ein Atom könne zugleich in mehreren stationären Zuständen sein, nicht nur dem Sinne der ganzen Bohrschen Theorie zuwider, sondern widerspricht direkt der natürlichen, noch nie angezweifelten Deutung derjenigen stationären Zustände, die zu Punkten des Streckenspektrums gehören. Betrachten wir nämlich etwa einen Ionisationsprozeß, d. h. einen Übergang aus einem Punkte des diskreten in einen Punkt des kontinuierlichen Termspektrums, so ist die zu letzterem gehörige „Bahn" in ihrem asymptotischen Verlauf direkt durch das geradlinig wegfliegende Elektron gegeben, dessen Spur durch die Wilsonsche Nebelmethode sichtbar gemacht werden kann. Es geht also wohl nicht an, von der gleichzeitigen Existenz mehrerer Zustände zu reden, wenn man nicht die einfache, natürliche Deutung der Wilsonschen Nebelstreifen und ähnlicher Vorgänge als Durchschlagsspuren von Korpuskeln aufgeben will. Natürlich kann man sich auf den Standpunkt stellen, daß dieses höchst verwickelte Erscheinungen sind, die am Schlusse einer langen Kette von mathematischen Folgerungen aus den Differentialgleichungen der Wellenmechanik schon herauskommen werden; aber das heißt doch, beim Vordringen in unbekanntes Land alle Brücken hinter sich abbrechen, die die Verbindung mit der ernährenden Heimat, dem Reiche der Beobachtung, vermitteln.

Darum scheint mir eine dringliche Aufgabe festzustellen, wie weit die mathematisch so glänzende Wellenmechanik mit der experimentell so fruchtbaren Vorstellungsweise der Quantensprünge vereinbar ist. Die Frage lautet also: In welchen Fällen lassen sich die Ergebnisse der Wellenmechanik in der Sprache der Quantensprünge interpretieren?

Man mag es dahingestellt sein lassen, ob es wirklich Korpuskeln wie Elektronen, Protonen, Lichtquanten gibt; wir sind aber sicher, daß zahlreiche Phänomene sich mit Hilfe dieser Begriffe einfach deuten lassen, und wir versuchen nun, dies mit der Wellenmechanik in Einklang zu bringen. Wir werden also an dem Bohrschen Bilde festhalten, daß ein atomares System stets nur in einem stationären Zustand ist. Wir können sogar annehmen, daß wir gelegentlich durch Beobachtung in einem Augenblick mit Sicherheit wissen, daß das Atom im n-ten Zustand ist[1]); im allgemeinen aber werden wir in einem Augenblick nur wissen, daß auf Grund der Vorgeschichte und der bestehenden physikalischen Bedingungen eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß das Atom im n-ten

[1]) Z. B. wissen wir, daß in einem sich selbst überlassenen Gase bei hinreichend tiefer Temperatur alle Atome mit verschwindender Ausnahme im Normalzustand sind.

Zustand ist. Wir behaupten nun, daß als Maß dieser Zustandswahrscheinlichkeit die Größe

$$|c_n|^2 = \left|\int \psi(x,t)\,\psi_n^*(x)\,dx\right|^2 \tag{5}$$

zu wählen ist.

Dies erscheint auf den ersten Blick verwunderlich, da ja doch die Koeffizienten c_n der Entwicklung (4) ganz willkürlich gewählt werden können. In der Tat muß das aber auch so sein; es entspricht dem Umstande der klassischen Mechanik, daß die Anfangsbedingungen (Lage und Geschwindigkeit der Massenpunkte im ersten Augenblick) willkürlich vorgegeben werden können. Hier, wo das Atom überhaupt immer nur in einem Zustand zugleich sein kann, nimmt die Anfangsbedingung dieselbe apodiktische Gestalt wie in der klassischen Mechanik nur in dem seltenen Falle an, wenn man weiß, daß das Atom im Anfang des Vorgangs ungestört im n-ten Quantenzustand ist; dann hat man $c_n = 1$, $c_m = 0$ für $m \neq n$. Aber meist weiß man das nicht; zur Festlegung des Verhaltens der Atome unter irgendwelchen äußeren Einwirkungen, soweit dieses Verhalten überhaupt durch die Quantenmechanik festgelegt ist, genügt dann aber die Kenntnis der Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom in einem Zustand ist, gemessen durch die Größen $|c_n|^2$.

Um dies zu zeigen, betrachten wir nun eine solche äußere Einwirkung. Dazu fügen wir zur inneren potentiellen Energie $U(x)$ eine äußere $F(x,t)$ hinzu, die explizite von der Zeit abhängt, setzen also in (1)

$$U(x,t) = U(x) + \varkappa F(x,t), \tag{6}$$

wo ein Faktor $\varkappa$ hinzugefügt ist, der später als Entwicklungsparameter dienen soll.

Wir setzen voraus, daß die Störung nur in dem endlichen Zeitintervall von $t = 0$ bis $t = T$ von Null verschieden, vorher und nachher aber (identisch in x) verschwinden soll. (Später werden wir einen allgemeineren Fall ins Auge fassen.)

Die klassische Mechanik löst folgende Aufgabe: Zur Zeit $t = 0$ sei die Konfiguration (Lagen und Geschwindigkeiten) gegeben; welches ist die Konfiguration zur Zeit $t = T$, wenn die in der Zwischenzeit wirkenden Kräfte gegeben sind?

Die Quantenmechanik löst, behaupte ich, eine analoge Aufgabe: Bis zur Zeit $t = 0$ sei die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration (die $|c_n|^2$) gegeben; welches ist die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration nach der

Zeit T, wenn in der Zwischenzeit (und nur in dieser) eine äußere, gegebene Kraft einwirkt?

Der Einzelprozeß, der „Quantensprung", ist also nicht kausal festgelegt, wohl aber die a-priori-Wahrscheinlichkeit für sein Auftreten; und zwar wird diese durch einen Integrationsprozeß der Schrödingerschen Differentialgleichung bestimmt, der dem entsprechenden der klassischen Mechanik ganz analog ist und der zwei stationäre Zeitintervalle mit endlicher Zwischenzeit in gegenseitige Beziehung setzt. Der Sprung geht also über einen beträchtlichen Abgrund; was während des Sprunges passiert, läßt sich schwerlich mit den Begriffen der Bohrschen Theorie beschreiben, ja vielleicht überhaupt nicht in einer Sprache, die unserem Anschauungsvermögen Bilder suggeriert.

Die mathematische Aufgabe ist die Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{U(x) + \varkappa F(x,t)\}\psi - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0, \tag{7}$$

wo die Funktion $F(x,t)$ für $t < 0$ und $t > T$ verschwindet, unter der Anfangsbedingung, daß für $t = 0$

$$\psi(x,0) = \sum_n c \ \psi_n(x) \tag{8}$$

ist; denn diese Lösung schließt sich stetig an die für $t < 0$ vorgegebene Funktion (4) an.

Es genügt offenbar, den Spezialfall zu betrachten, wo für $t = 0$

$$\psi(x,0) = \psi_n(x) \tag{9}$$

ist; denn ist $\psi_n(x,t)$ die dadurch bestimmte Lösung von (7), so ist die zur Anfangsbedingung (8) gehörige Lösung von (7) offenbar

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x,t). \tag{10}$$

Ich gebe hier unmittelbar das Ergebnis der Integration an; der Beweis findet sich im Anhang. Man findet

$$\psi_n(x,t) = \sum_m f_{n\,m}(t)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}\, \psi_m(x), \tag{11}$$

wo die Zeitfunktionen $f_{n\,m}(t)$ durch folgende Prozesse aus der Störungsfunktion $F(x,t)$ gewonnen werden: Man bilde zunächst die zu $F(x,t)$ gehörige Matrix

$$F_{n\,m}(t) = \int F(x,t)\,\psi_n(x)\,\psi_m^*(x)\,dx, \tag{12}$$

sodann die Funktionenfolge

$$\left.\begin{aligned} f^{0}_{nm}(t) &= \delta_{nm}, \\ f^{(1)}_{nm}(t) &= \frac{2\pi i}{h}\int_0^t F_{nm}(t')\, e^{2\pi i \nu_{nm} t'}\, dt', \\ f^{(2)}_{nm}(t) &= \frac{2\pi i}{h}\int_0^t \sum_k f^{(1)}_{nk}(t')\, F_{km}(t')\, e^{2\pi i \nu_{km} t'}\, dt', \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ f^{(p)}_{nm}(t) &= \frac{2\pi i}{h}\int_0^t \sum_k f^{(p-1)}_{nk}(t')\, F_{km}(t')\, e^{2\pi i \nu_{km} t'}\, dt', \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

und daraus die Potenzreihe

$$f_{nm}(t) = \sum_{p=0}^{\infty} f^{(p)}_{nm}(t)\, \varkappa^p. \qquad (14)$$

Da für $t > T$ $F(x,t) = 0$ ist, so folgt, daß für $t > T$ alle Funktionen $f_{nm}(t)$ die konstanten Werte

$$b_{nm} = f_{nm}(T) \qquad (15)$$

annehmen, die Lösung (11) also in eine Superposition von Eigenschwingungen

$$\psi_n(x,t) = \sum_m b_{nm}\, \psi_m(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}, \quad t > T \qquad (16)$$

übergeht; dabei sind die Koeffizienten b_{nm} eindeutig durch den Gesamtverlauf der Störung von $t = 0$ bis $t = T$ bestimmt. Das Quadrat $|b_{nm}|^2 = \Phi_{nm}$ ist gemäß unserer Grundhypothese die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System sich nach Ablauf der Störung ($t > T$) im Zustand m befindet; da nun aber die gewonnene Lösung gerade diejenige war, die aus der einen Eigenschwingung $\psi_n(x)$ (für $t < 0$) hervorgeht, so kann man $\Phi_{nm} = |b_{nm}|^2$ auch als „Übergangswahrscheinlichkeit“ von n nach m bezeichnen.

Doch ziehe ich die Voranstellung des Begriffs der „Zustandswahrscheinlichkeit“ vor, da er allgemeiner ist und besser hervortreten läßt, daß in der Quantenmechanik die Zustandswahrscheinlichkeiten in zwei stationären Perioden durch eine dazwischen auftretende äußere Einwirkung in ähnlicher Weise verkoppelt sind wie in der klassischen Mechanik irgend zwei Konfigurationen durch die dazwischen wirkenden Kräfte.

Die Zustandswahrscheinlichkeit nach der Störung, die aus einer vorgegebenen Verteilung $|c_n|^2$ vor der Störung hervorgeht, erhält man aus (10) und (16):

$$\left.\begin{aligned} C_n &= \int \psi(x,T)\,\psi_n^*(x)\,dx = \sum_m c_m \int \psi_m(x,T)\,\psi_n^*(x)\,dx \\ &= \sum_m c_m \sum_k b_{mk}\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_k T} \int \psi_k(x)\,\psi_n^*(x)\,dx \\ &= \sum_m b_{mn}\, c_m\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_n T}, \\ |C_n|^2 &= \Big|\sum_m c_m\, b_{mn}\Big|^2. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die Quantensprünge zwischen zwei durch m und n gekennzeichneten Zuständen treten also nicht als unabhängige Ereignisse auf; denn dann müßte obiger Ausdruck einfach $\sum_m |c_m|^2 |b_{mn}|^2$ heißen [1]). Wir werden später sehen, daß im Falle „natürlichen" Lichtes die Quantensprünge voneinander unabhängig werden.

§ 2. Integralsätze und Folgerungen aus ihnen. Wir leiten jetzt einige Eigenschaften der Übergangswahrscheinlichkeiten ab und benutzen dazu zwei Integralsätze, von denen der erste ein Erhaltungssatz ist, der in Schrödingers letzter Arbeit steht, während eine Folgerung aus dem anderen sich in meiner Mitteilung über die Stoßgesetze findet. Daß zwei Integralsätze aus der Grundgleichung (1) folgen, liegt daran, daß die Gleichung imaginäre Koeffizienten, komplexe Lösungen hat.

Wir multiplizieren (1) mit ψ^* und schreiben zu dieser Gleichung die durch Übergang zu den konjugiert komplexen Größen entstehende. Unter Benutzung der (auch im mehrdimensionalen Phasenraum gültigen) Identität

$$\psi \Delta \varphi = \operatorname{div}(\psi \operatorname{grad} \varphi) - \operatorname{grad}\psi \,.\, \operatorname{grad}\varphi$$

erhält man dann durch Subtraktion und Addition die beiden Formeln:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{div}(\psi \operatorname{grad}\psi^* - \psi^* \operatorname{grad}\psi) + \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} = 0, \\ &\operatorname{div}(\psi \operatorname{grad}\psi^* + \psi^* \operatorname{grad}\psi) - \frac{4\pi i\mu}{h}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) \\ &\qquad - 2\left\{|\operatorname{grad}\psi|^2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\,U(x,t)\,|\psi|^2\right\} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) P. A. M. Dirac hat in einer soeben erschienenen Arbeit [Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926] auf diesen Umstand ebenfalls aufmerksam gemacht. Überhaupt steht diese Abhandlung in der Hauptsache auf demselben Standpunkt wie die vorliegende Mitteilung.

Diese Gleichungen integrieren wir über den Phasenraum x und erhalten mit Rücksicht auf die im Unendlichen gültigen Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\int |\psi|^2\, dx = 0, \\ &-\frac{2\pi i\mu}{h}\int\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)dx = \int\left(|\operatorname{grad}\psi|^2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U|\psi|^2\right)dx. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Die erste Gleichung besagt die Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit. Ist nämlich ψ als Überlagerung von Eigenfunktionen des freien Atoms dargestellt,

$$\psi(x,t) = \sum_n u_n(t)\ \psi_n(x), \quad (20)$$

so folgt, daß die Größe

$$\int |\psi|^2\, dx = \sum_n |u_n(t)|^2$$

von der Zeit unabhängig ist. Hat man also insbesondere den in § 1 betrachteten Fall, daß bis zur Zeit $t = 0$ das Atom ungestört im n-ten Zustand schwingt und dann durch eine von $t = 0$ bis $t = T$ dauernde Einwirkung in einen anderen Zustand m geworfen wird, so erhält man für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\sum_n \Phi_{n\,m} = \sum_m |b_{n\,m}|^2 = 1. \quad (21)$$

Ist der Anfangszustand eine beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilung $|c_n|^2$ mit der Gesamtwahrscheinlichkeit

$$\sum_n |c_n|^2 = 1,$$

so erhält man allgemeiner

$$\sum_n |C_n|^2 = \sum_n \Big|\sum_m c_m\, b_{m\,n}\Big|^2 = 1$$

oder

$$\sum_m \sum_k c_m\, c_k^* \sum_n b_{m\,n}\, b_{k\,n}^* = 1.$$

Da dies identisch für alle c_n gelten muß, deren Quadratsumme 1 ist, so folgt

$$\sum_n b_{m\,n}\, b_{k\,n}^* = \delta_{m\,k}. \quad (22)$$

Die $b_{m\,n}$ bilden also eine orthogonale Matrix (im Sinne der Hermiteschen Formen). Die Formel (21) ist darin als Spezialfall enthalten.

Natürlich kann man dies Resultut auch durch Ausrechnen auf Grund der Darstellung der $b_{n\,m}$ durch die Formeln (12), (13), (14), (15) gewinnen. Wir wollen das Ergebnis kurz zusammenfassen:

Wenn durch eine Störung, die eine endliche Zeit T andauert, das System aus einem Zustand in einen anderen versetzt wird, so erleiden die Verteilungskonstanten, deren Quadrate die Zustandswahrscheinlichkeiten sind, eine orthogonale Transformation

$$C_n = \sum_m b_{mn} c_m, \qquad \sum_k b_{mk} b_{nk}^* = \delta_{mn}. \tag{23}$$

Die Quadrate der Koeffizienten sind die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$\Phi_{nm} = |b_{nm}|^2, \qquad \sum_m \Phi_{nm} = 1. \tag{24}$$

Wir ziehen eine einfache Folgerung; sei

$$b_{mn} = \sum_{p=0}^{\infty} b_{mn}^{(p)} \varkappa^p, \qquad b_{mn}^{(p)} = f_{mn}^{(p)}(T). \tag{25}$$

Wegen $b_{mn}^0 = \delta_{mn}$ wird

$$\begin{aligned} b_{nk} b_{mk}^* &= \left(\delta_{nk} + \sum_{p=1}^{\infty} b_{nk}^{(p)} \varkappa^p\right)\left(\delta_{mk} + \sum_{p=1}^{\infty} b_{mk}^{*} \varkappa^p\right) \\ &= \delta_{nk}\delta_{mk} + \delta_{nk} \sum_{p=1}^{\infty} b_{mn}^{(p)*} \varkappa^p + \delta_{mk} \sum_{p=1}^{\infty} b_{nm}^{(p)} \varkappa^p \\ &\quad + \sum_{r=2}^{\infty} \varkappa^r \sum_{p=1}^{r-1} b_{nk}^{(p)} b_{mk}^{(r-p)*}. \end{aligned}$$

Aus $\sum_k b_{nk} b_{mk}^* = \delta_{nm}$ folgt nun:

$$\left.\begin{aligned} b_{nm}^{(1)} + b_{mn}^{(1)*} &= 0, \\ b_{nm}^{(r)} + b_{mn}^{(r)} &= -\sum_k \sum_{p=1}^{r-1} b_{nk}^{(p)} b_{mk}^{(r-p)*}, \qquad r = 2, 3, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Setzt man speziell $m = n$, so erhält man

$$\begin{aligned} \Phi_{nk} = b_{nk} b_{nk}^* &= \delta_{nk}\left\{1 + \sum_{p=1}^{\infty}\left(b_{nn}^{(p)} + b_{nn}^{(p)*}\right)\varkappa^p\right\} \\ &\quad + \sum_{r=2}^{\infty} \varkappa^r \sum_{p=1}^{r-1} b_{nk}^{(p)} b_{nk}^{(r-p)*} \end{aligned}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{nk} &= \delta_{nk} + \sum_{r=2}^{\infty}\left(\Phi_{nk}^{(r)} - \delta_{nk} \sum_m \Phi_{nm}^{(r)}\right)\varkappa^r, \\ \Phi_{nk}^{(r)} &= \sum_{p=1}^{r-1} b_{nk}^{(p)} b_{nk}^{(r-p)*} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Statt dessen genügt es auch zu schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{nk} &= \sum_{r=2}^{\infty} \Phi_{nk}^{(r)} \varkappa^r, \qquad n \neq k, \\ \Phi_{nn} &= 1 - \sum_{k}{}' \Phi_{nk}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Wir sprechen dieses Resultat so aus:

Die Entwicklungen der Übergangswahrscheinlichkeiten nach $\varkappa$ enthalten keine Glieder erster Ordnung, und zur Berechnung der Glieder r-ter Ordnung genügt die Kenntnis der $f_{nm}^{(p)}$ bis zur Ordnung $r-1$.

Wir betrachten jetzt den zweiten Teil der Integralsätze (19), und zwar für den Fall eines isolierten Atoms, wo die potentielle Energie von der Zeit unabhängig ist. Setzen wir dann

$$\psi = \sum_n c_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \psi_n(x)$$

ein, so erhalten wir

$$\sum_n |c_n|^2 W_n = \sum_n \sum_m c_n c_m^* \int \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \operatorname{grad} \psi \cdot \operatorname{grad} \psi^* + U \psi_n \psi_m^* \right\} dx,$$

und da dies für beliebige c_n gelten muß:

$$W_n \delta_{nm} = \int \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \operatorname{grad} \psi_n \cdot \operatorname{grad} \psi_m^* + U \psi_n \psi_m^* \right\} dx. \tag{29}$$

Diese Formel habe ich in meiner Arbeit über die Stoßvorgänge auf anderem Wege abgeleitet.

Wenn eine zeitlich veränderliche potentielle Energie besteht, scheint der zweite Integralsatz keine einfache Bedeutung zu haben; er läßt sich nämlich nicht ohne weiteres über den zeitlichen Ablauf integrieren[1]).

§ 3. Die Reversibilität der Übergangswahrscheinlichkeiten. Spezialfall des weißen Lichtes. Wir wollen jetzt untersuchen, was geschieht, wenn man die Zeitrichtung umkehrt. In der klassischen Mechanik besteht vollständige Reversibilität des Einzelvorganges, in der Quantenmechanik natürlich nicht; wohl aber besteht hier, wie wir sogleich zeigen werden, vollständige Reversibilität der Übergangswahrscheinlichkeiten, d. h. wenn eine Verteilung $|c_n|^2$ durch die Einwirkung $F(x,t)$, $0 < t < T$ in die Verteilung $|C_n|^2$ verwandelt wird,

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Herr E. Madelung hat, von ganz anderen Überlegungen ausgehend, eine sehr schöne hydrodynamische Interpretation beider Integralsätze gefunden (Vorl. Mitt. Naturw. **14**, 1004, 1926).

so wird diese durch die Einwirkung $F(x, -t)$, $-T < t < 0$ in die ursprüngliche $|c_n|^2$ zurückverwandelt. Die Differentialgleichung

$$\Delta\chi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{U(x) + kF(x, -t)\} - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\chi}{\partial t} = 0 \qquad (30)$$

hat nämlich die Lösung

$$\chi(x, t) = \psi^*(x, t), \qquad (31)$$

wenn ψ eine Lösung der Gleichung (7) ist.

Wählen wir für ψ insbesondere die in § 1 bestimmte Lösung, die für $t = 0$ und $t = T$ die Werte

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad \psi(x, T) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

annimmt, so erhalten wir

$$\chi(x, -T) = \sum_n C_n^* \psi_n^*(x), \quad \chi(x, 0) = \sum_n c_n^* \psi_n^*(x). \qquad (32)$$

$\chi(x, t)$ führt also die vor $t = -T$ bestehende Verteilung $|C_n|^2$ in die nach $t = 0$ bestehende Verteilung $|c_n|^2$ über, womit die behauptete Reversibilität bewiesen ist.

Da die klassische Mechanik als Grenzfall (für „adiabatische" Prozesse) der Quantenmechanik angesehen werden muß, so wird man von dem hier vertretenen Standpunkt auch die Reversibilität der klassischen Theorie nur als Annäherung ansehen dürfen, die versagt, sobald die Bedingungen des Grenzfalles (unendlich langsame Einwirkungen) nicht streng innegehalten werden.

Wir wollen jetzt unsere Formeln für den Fall spezialisieren, daß die äußere Einwirkung ein schwaches elektrisches Wechselfeld $E(t)$, etwa eine linear polarisierte Lichtwelle ist. Ist $M(x)$ die Komponente des elektrischen Moments parallel zum Lichtvektor, so ist [1])

$$F(x, t) = -M(x)E(t), \quad E(0) = E(T) = 0. \qquad (33)$$

Dann ergibt (12)

$$F_{nm}(t) = -M_{nm}E(t), \qquad (34)$$

wo M_{nm} die zu $M(x)$ gehörige Matrix ist.

Nach dem in § 2 bewiesenen Satze genügt die Kenntnis von $f_{nm}^{(1)}(T)$, um die Φ_{nm} bis zur zweiten Ordnung einschließlich zu erhalten. Führt man die Fouriersche Transformierte von $E(t)$

$$f(\nu) = \int_0^T E(t)e^{-2\pi i\nu t}dt \qquad (35)$$

[1]) Wir beschränken uns hier auf die Dipolwirkung; die Behandlung der Quadrupol- und höheren Wirkungen behalten wir uns vor.

ein, so wird

$$b^{(1)}_{n\,m} = f^{(1)}_{n\,m}(T) = -\frac{2\pi i}{h} M_{n\,m} f(\nu_{m\,n}) \tag{36}$$

und man erhält aus (28):

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{n\,m} &= \left(\frac{2\pi\varkappa}{h}\right)^2 |M_{n\,m}|^2 \cdot |f(\nu_{n\,m})|^2, \quad n \neq m, \\ \Phi_{n\,n} &= 1 - \sum_m{}' \Phi_{n\,m}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Dieses Ergebnis stimmt genau überein mit dem seinerzeit von Jordan und mir [1]) durch eine Korrespondenzbetrachtung gefundenen: die durch das Feld $E(t)$ induzierte Übergangswahrscheinlichkeit ist in dieser Näherung dem Quadrat des entsprechenden Elements der Momentenmatrix und dem Quadrat des Fourierkoeffizienten der Feldstärke proportional. Ferner gilt in dieser Näherung

$$\Phi_{n\,m} = \Phi_{m\,n}, \tag{38}$$

was im allgemeinen nicht der Fall ist.

Der Übergang zu den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten geschieht nun genau so, wie in der soeben zitierten Arbeit von Jordan und mir ausgeführt wurde. Man betrachte natürliches Licht als eine unregelmäßige Aufeinanderfolge vieler solcher Wellenimpulse, deren wir bisher einen einzelnen ins Auge gefaßt haben. Die Einsteinsche „Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit" $B_{n\,m}$ bekommt man dann durch Mittelung der Größen (37) über alle in der Zeiteinheit erfolgenden Wellenstöße. Man hat durch Umkehrung von (35)

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu) e^{2\pi i \nu t}\, dt, \quad 0 \leqq t \leqq T;$$

daraus folgt wegen $f(-\nu) = f^*(\nu)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(\nu)|^2\, d\nu = \int_0^T E(t)\, dt \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\nu)\, e^{-2\pi i \nu t}\, d\nu = \int_0^T E(t)^2\, dt.$$

Da wir unter $E(t)$ den Betrag des elektrischen Vektors verstehen, so ist die mittlere Strahlungsdichte

$$u = \frac{1}{4\pi} \overline{E(t)^2} = \frac{1}{4\pi T} \int_0^T E(t)^2\, dt = \frac{N}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{|f(\nu)|^2}\, d\nu,$$

[1]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925; siehe insbesondere § 8, Formel (12), S. 497; das Endfeld ist darin gleich Null zu setzen. Den allgemeinen Fall behandeln wir unten in § 5.

wobei der Strich Mittelung über die Einzelimpulse bedeutet, deren Anzahl pro Sekunde $N = \frac{1}{T}$ ist. Ist nun $\varrho(\nu)$ die monochromatische Strahlungsdichte, also

$$u = \int_0^\infty \varrho(\nu)\, d\nu,$$

so folgt

$$\varrho(\nu) = \frac{N}{2\pi} \overline{|f(\nu)|^2}.$$

Ist nun $\mathfrak{M}$ der Vektor des elektrischen Moments, so erhält man für den Mittelwert des skalaren Produktes über alle Orientierungen des Atoms

$$\overline{E^2 M^2} = \overline{(\mathfrak{E}\mathfrak{M})^2} = \tfrac{1}{3} E^2 |\mathfrak{M}|^2.$$

Daher folgt schließlich durch Summierung von (37) über die N Einzelimpulse (mit $\varkappa = 1$):

$$B_{n\,m}\varrho(\nu_{n\,m}) = \overline{\Phi}_{n\,m} = \frac{4\pi^3}{3h^2} |\mathfrak{M}_{n\,m}|^2 \cdot \varrho(\nu_{n\,m}), \tag{39}$$

in Übereinstimmung mit unserem früheren Ergebnis [1]). Natürlich gilt

$$B_{n\,m} = B_{m\,n}.$$

Ferner folgt, daß für natürliches Licht die Übergangswahrscheinlichkeiten voneinander unabhängig sind [2]). Denn die Verteilungszahlen sind nach (17)

$$|C_k|^2 = \sum_n \sum_m c_n c_m^* b_{n\,k} b_{m\,k}^*.$$

Dies hat man über die Impulse zu mitteln, aus denen das natürliche Licht besteht. Wegen der völligen Regellosigkeit dieser Impulse werden dabei die $b_{n\,k} = f_{n\,k}(T)$ für jeden Übergang $n \to k$ unabhängig schwanken. Allerdings erfordert dieser Punkt eine besondere Untersuchung, da die aufeinanderfolgenden Näherungen $f_{n\,k}^{(p)}(T)$ nach (13) miteinander verkoppelt sind. In der hier angestrebten Annäherung genügt die Annahme, daß außer den $b_{n\,m}^{(1)}$ auch die $b_{n\,m}^{(2)}$ unabhängig schwanken. Setzen wir das voraus, so wird

$$\overline{b_{n\,k} b_{m\,k}^*} = \delta_{n\,m} \overline{|b_{n\,k}|^2} = \delta_{n\,m} \overline{\Phi}_{n\,k},$$

also

$$\overline{|C_k|^2} = \sum_n |c_n|^2 \overline{\Phi}_{n\,k} = \sum_n |c_n|^2 B_{n\,k}; \tag{40}$$

---

[1]) l. c., § 10, Formel (5). Siehe auch die dort zitierten Arbeiten von Planck, van Vleck und Niessen.

[2]) Siehe auch die zitierte Abhandlung von Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

d. h. wirkt natürliches Licht auf das Atom ein, so setzt sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es am Ende im $k$ten Zustand ist, additiv zusammen aus den Produkten der Wahrscheinlichkeit irgend eines Anfangszustandes und der Übergangswahrscheinlichkeit von n nach k.

Aber es gibt auch Prozesse, wo es nicht so einfach liegt, sondern wo man die nicht gemittelte Formel anwenden muß, z. B. wenn man den Effekt eines einzelnen Stoßes (etwa durch ein α-Teilchen) betrachtet, oder den Fall, wo ein schnell fliegendes Atom (Kanalstrahl) einen Raum mit wechselnder makroskopischer Feldstärke durchfliegt [1]).

Zur vollständigen Ableitung der Planckschen Formel nach Einstein braucht man außer dem Ausdruck (39) für die $B_{n\,m}$ noch den entsprechenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeiten der spontanen Emission $A_{n\,m}$ [2]). Ich denke, daß diese sich in ganz analoger Weise werden definieren und bestimmen lassen, indem man das emittierte elektromagnetische Feld und seine Rückwirkung auf das Atom in Rechnung setzt. Dabei werden vielleicht die höheren Näherungen von prinzipiellem Interesse sein, weil bei diesen nicht ohne weiteres die übliche Annahme gemacht werden darf, daß Emissions- und Absorptionsakte voneinander unabhängige Ereignisse sind. Diese Betrachtungen sind natürlich auch eng mit der Frage der Strahlungsdämpfung und (natürlichen) Breite von Spektrallinien verknüpft.

§ 4. Der Adiabatensatz für verschwindendes Endfeld. Wir fassen nun den Fall ins Auge, daß die Störung adiabatisch erfolgt; dazu setzen wir

$$F(x, t) = G\left(x, \frac{t}{T}\right), \tag{41}$$

wo die Funktion G der Koordinaten x und einer weiteren Variabeln $s = \frac{t}{T}$ folgende Eigenschaften haben soll:

$$\left.\begin{aligned} G(x, 0) = 0, \qquad & G(x, 1) = 0, \\ \left|\frac{\partial G(x, s)}{\partial s}\right|^2 < a_1 \quad \text{für} \quad & 0 \leqq s \leqq 1, \end{aligned}\right| \tag{42}$$

[1]) Siehe den von K. Försterling (ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922) diskutierten Versuch von Stark mit Kanalstrahlen.

[2]) In Heisenbergs ursprünglicher Theorie wird axiomatisch angenommen, daß die $A_{n\,m}$ mit den Quadraten der Elemente der Momentenmatrix proportional sind (wobei der Faktor mit dem der klassischen Theorie gleichgesetzt wird). In unserer systematischen Darstellung muß dies natürlich eine Folge unserer Grundannahmen sein.

wo a_1 eine feste positive Zahl ist. Diese Eigenschaften übertragen sich auf sämtliche Elemente der zugehörigen Matrix $G_{mn}(s)$; zunächst folgt unmittelbar

$$F_{mn}(t) = G_{mn}\left(\frac{t}{T}\right), \tag{43}$$

$$G_{mn}(0) = 0, \quad G_{mn}(1) = 0; \tag{44}$$

sodann hat man nach der Schwarzschen Ungleichung [1])

$$|G'_{mn}(s)|^2 = \left|\int \frac{\partial G(x,s)}{\partial s}\,\psi_m(x)\,\psi_n^*(x)\,dx\right|^2$$

$$\leqq a_1 \left|\int a_1 |\psi_m|\cdot|\psi_n|\,dx\right|^2 \leqq \int |\psi_m|^2\,dx \cdot \int |\psi_n|^2\,dx,$$

also

$$|G'_{mn}(s)|^2 \leqq a_1, \quad 0 \leqq s \leqq 1. \tag{45}$$

Wir wollen nun beweisen, daß unter dieser Voraussetzung

$$\lim_{T\to\infty} \Phi_{nk}^{(2)} \to 0, \quad n \neq k; \tag{46}$$

d. h. aber nach (28): bei Vernachlässigung der Glieder dritter und höherer Ordnung in $\varkappa$ streben die Übergangswahrscheinlichkeiten nach den Werten:

$$\Phi_{nn} \to 1, \quad \Phi_{nk} \to 0 \quad \text{für} \quad n \neq k.$$

Sodann werden wir zeigen, daß dasselbe auch bei Berücksichtigung der höheren Näherungen gilt.

Es besteht also bei unendlich langsamer Störung keine Wahrscheinlichkeit eines Quantensprunges.

Dieser Satz korrespondiert genau mit dem klassischen Satze von der adiabatischen Invarianz der Wirkungsintegrale.

Zum Beweis benutzen wir die Darstellung (27) und die Definition (25):

$$\Phi_{nk}^{(2)} = |b_{nk}^{(1)}|^2 = |f_{nk}^{(1)}(T)|^2. \tag{47}$$

Nun wird nach (13)

$$f_{nk}^{(1)}(t) = \frac{2\pi i}{h}\int_0^t F_{nk}(t')\,e^{2\pi i \nu_{nk} t'}\,dt' = g_{nk}^{(1)}\left(\frac{t}{T}\right), \tag{48}$$

wo

$$g_{nk}^{(1)}(s) = \frac{2\pi i T}{h}\int_0^s G_{nk}(s')\,e^{2\pi i \nu_{nk} T s'}\,ds'. \tag{49}$$

Hieraus folgt durch partielle Integration für $n \neq k$:

$$g_{nk}^{(1)}(s) = \frac{1}{h\nu_{nk}}\left\{G_{nk}(s)\,e^{2\pi i \nu_{nk} T s} - \int_0^s G'_{nk}(\sigma)\,e^{2\pi i \nu_{nk} T \sigma}\,d\sigma\right\},$$

[1]) R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, 2. Kap., § 1, S. 33.

und nach dem Mittelwertsatze:

$$g_{nk}^{(1)}(s) = \frac{1}{h\nu_{nk}}\left\{G_{nk}(s)\,e^{2\pi i\nu_{nk}Ts} - G'_{nk}(\bar{s})\,\frac{e^{2\pi i\nu_{nk}Ts}-1}{2\pi i\nu_{nk}T}\right\}, \qquad (50)$$

$$0 \leqq \bar{s} \leqq s.$$

Nunmehr wird wegen (44)

$$b_{nk}^{(1)} = g_{nk}^{(1)}(1) = -\frac{G'_{nk}(\bar{s})}{h\nu_{nk}}\,\frac{e^{2\pi i\nu_{nk}T}-1}{2\pi i\nu_{nk}T}, \quad n \neq k. \qquad (51)$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf (45), daß $|b_{nk}^{(1)}|$ mit $T \to \infty$ nach Null konvergiert, also auch $\Phi_{nk}^{(2)} = |b_{nk}^{(1)}|^2$.

Wir untersuchen nun die höheren Näherungen. Tragen wir in

$$f_{nm}^{(2)}(t) = \frac{2\pi i}{h}\int_0^t \sum_k f_{nk}^{(1)}(t')\,F_{km}(t')\,e^{2\pi i\nu_{km}t'}\,dt' = g_{nm}^{(2)}\left(\frac{t}{T}\right) \qquad (52)$$

für $f_{nk}^{(1)}(t) = g_{nk}^{(1)}\left(\frac{t}{T}\right)$ den asymptotischen Ausdruck nach Formel (50) ein, so wird wegen $\nu_{nk} + \nu_{km} = \nu_{nm}$

$$g_{nm}^{(2)}(s) \to \frac{2\pi iT}{h^2\nu_{nm}}\int_0^s \sum_k G_{nk}(s')\,G_{km}(s')\,e^{2\pi i\nu_{nm}Ts'}\,ds'. \qquad (53)$$

Nun genügt die Funktion

$$\sum_k G_{nk}(s)\,G_{km}(s),$$

die das Element der Matrix $(G_{nm})^2$ ist, ganz analogen Bedingungen wie $G_{nm}(s)$ selbst: sie verschwindet an den Enden des Intervalls, $s = 0$ und $s = 1$, und hat eine beschränkte Ableitung. Daher folgt, genau wie aus (49) sich (50) ergab:

$$g_{nm}^{(2)}(s) \to \frac{1}{(h\nu_{nm})^2}\sum_k G_{nk}(s)\,G_{km}(s)\,e^{2\pi i\nu_{nm}Ts}, \quad n \neq m, \qquad (54)$$

und speziell

$$b_{nm}^{(2)} = g_{nm}^{(2)}(1) \to 0, \quad n \neq m. \qquad (55)$$

Mithin hat man auch [nach (27)]

$$\Phi_{nm}^{(3)} = b_{nm}^{(1)}\,b_{nm}^{(2)\,*} + b_{nm}^{(2)}\,b_{nm}^{(1)\,*} \to 0, \quad n \neq m. \qquad (56)$$

Das Verfahren läßt sich fortsetzen, und damit ist die Behauptung in beliebiger Näherung bezüglich $\varkappa$ bewiesen [1]).

§ 5. Der allgemeine Adiabatensatz. Wir haben bisher stets angenommen, daß die Störung am Ende des betrachteten Zeitintervalles verschwindet:

$$F(x, T) = 0.$$

[1]) Auf Konvergenzfragen gehen wir hier nicht ein; doch bieten diese wohl keine Schwierigkeiten, da sich die Potenzreihen nach $\varkappa$ offenbar durch geometrische Reihen majorisieren lassen.

Diese Voraussetzung lassen wir jetzt fallen und nehmen an, daß im Augenblick $t = T$ die Störung einen von t unabhängigen Endwert erreicht und diesen behält:

$$F(x, t) = F(x), \quad t \geqq T. \tag{57}$$

Wir haben das z. B. beim Einschalten eines äußeren Feldes („Starkeffekt"). Der allgemeine Fall läßt sich vollständig auf den schon behandelten zurückführen. Hierzu schreiben wir die Differentialgleichung (7) so:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{[U(x) + \varkappa F(x)] + \varkappa[F(x, t) - F(x)]\}\psi - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \tag{58}$$

und betrachten als ungestörtes System das mit der potentiellen Energie $U_1(x) = U(x) + \varkappa F(x)$, als Störungsfunktion $K(x, t) = F(x, t) - F(x)$. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Gleichung des ungestörten Systems

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{U_1(x) - W\}\psi = 0 \tag{59}$$

bezeichnen wir mit den Buchstaben W_n, $\psi_n(x)$, die bisher für den feldfreien Fall $[F(x) = 0]$ gebraucht wurden; die dem letzteren entsprechenden Größen sollen von nun an W_n^0, $\psi_n^0(x)$ heißen. Wir benutzen nun den Kunstgriff, den feldfreien Fall als „Störung" der Bewegung im (zeitlich konstanten) Felde anzusehen; in der Tat genügt er der „gestörten" Differentialgleichung

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{[U_1(x) - \varkappa F(x)] - W\}\psi = 0, \tag{60}$$

die sich in bekannter Weise lösen läßt[1]).

Man erhält

$$\psi_n^0(x) = \sum_m a_{nm}\psi_m(x), \tag{61}$$

$$a_{nm} = \delta_{nm} + \varkappa a_{nm}^{(1)} + \varkappa^2 a_{nm}^{(2)} + \cdots, \tag{62}$$

$$\left.\begin{aligned} a_{nm}^{(1)} &= -\frac{F_{nm}}{h\nu_{nm}}, \quad n \neq m, \\ a_{nm}^{(2)} &= -\frac{1}{h\nu_{nm}}\left(\sum_k a_{nk}^{(1)} F_{km} - a_{nm}^{(1)} F_{nn}\right), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

[1]) E. Schrödinger, 3. Mitteilung, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. Die Lösung ist natürlich identisch mit dem Resultat der Störungsrechnung in der Matrizenmechanik; siehe M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, insbesondere S. 587.

Die Größen $a^{(1)}_{n\,n}$, $a^{(2)}_{n\,n}$, ... bleiben unbestimmt; sie werden eingeschränkt durch die Normierung der Funktion (61). Man hat dann die Bedingungen [die mit (26) gleichlauten]:

$$\left.\begin{aligned} a^{(1)}_{n\,m} + a^{(1)\,*}_{m\,n} &= 0, \\ a^{(2)}_{n\,m} + a^{(2)\,*}_{m\,n} &= -\sum_k a^{(1)}_{n\,k} a^{(1)\,*}_{m\,k}, \\ \cdots\cdots &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

die für $n \neq m$ identisch erfüllt sind, während sie für $n = m$ die $a^{(1)}_{n\,n}$, $a^{(2)}_{n\,n}$, ... einschränken. So folgt z. B., daß $a^{(1)}_{n\,n}$ rein imaginär sein muß, sonst aber willkürlich ist.

Diese Unbestimmtheit ist für das Folgende wesentlich; sie bedeutet die Möglichkeit, Phasen der Bewegung im konstanten Felde willkürlich zu wählen. Wir werden zeigen, daß diese Phasen gerade so gewählt werden können, daß der Adiabatensatz erfüllt ist.

Unsere eigentliche Aufgabe ist, eine Lösung $\psi(x, t) = \Psi_n(x, t)$ von (58) zu finden, die sich bei $t = 0$ an die Funktion

$$\psi^0_n(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W^0_n t}$$

anschließt, die also die Anfangsbedingung

$$\Psi_n(x, 0) = \psi^0_n(x)$$

erfüllt. Nun fassen wir $\psi^0_n(x)$ als die Überlagerung von Schwingungen des im konstanten Felde befindlichen Systems auf, entsprechend der Formel (61). Die Lösung wird die Gestalt (10) haben, wo an Stelle der beliebigen Größen c_n die ganz bestimmten $a_{n\,m}$ treten:

$$\Psi_n(x, t) = \sum_m a_{n\,m}\, \psi_m(x, t),$$

mit

$$\psi_m(x, t) = \sum_k f_{m\,k}(t)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_k t}\, \psi_k(x);$$

dabei sind die $f_{m\,k}(t)$ wieder durch die Formeln (13), (14) gegeben, wenn man darin $F(x, t)$ überall durch $K(x, t) = F(x, t) - F(x)$ ersetzt; da diese Funktion für $t \to \infty$ verschwindet, existieren die Integrale in (13) auch, wenn die obere Grenze gegen ∞ rückt. Mit Benutzung der Bezeichnung (15) erhalten wir also für $t \geqq T$:

$$\Psi_n(x, t) = \sum_m \sum_k a_{n\,m}\, b_{m\,k}\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_k t}\, \psi_k(x), \quad t \geqq T. \tag{65}$$

Daher wird man hier als Übergangswahrscheinlichkeit zu definieren haben:

$$\Phi_{n\,k} = \Big|\sum_m a_{n\,m}\, b_{m\,k}\Big|^2. \tag{66}$$

Da nun sowohl die a_{nm} als die b_{nm} eine orthogonale Matrix bilden, so gilt dies auch von $\sum_m a_{nm} b_{mk}$, daher hat man insonderheit

$$\sum_k \Phi_{nk} = 1. \tag{67}$$

Die Φ_{nk} sind aber noch nicht eindeutig definiert, denn sie enthalten die Größen $a^{(1)}_{nn}$, $a^{(2)}_{nn}$, ..., die bisher willkürlich gewählt werden konnten. Unser Ziel ist, zu zeigen, daß die Forderung der Gültigkeit des Adiabatensatzes

$$\Phi_{nm} \to \delta_{nm}$$

gerade diese Willkür beseitigt und eine bestimmte Wahl der $a^{(p)}_{nn}$ vorschreibt. Diese Forderung ist äquivalent mit

$$\sum_k a_{nk} b_{km} \to \delta_{nm};$$

da aber (a_{nm}) eine orthogonale Matrix ist, läßt sich diese Gleichung nur erfüllen, wenn

$$b_{nk} \to a^*_{kn} \tag{68}$$

ist; das bedeutet für die sukzessiven Näherungen wegen der Relationen (64):

$$\left.\begin{aligned} b^{(1)}_{nm} &\to -a^{(1)}_{nm}, \\ b^{(2)}_{nm} &\to -a^{(2)}_{nm} + \sum_k a^{(1)}_{nk} a^{(1)}_{km}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Unsere Aufgabe läuft also darauf hinaus, festzustellen, ob diese asymptotischen Gleichungen erfüllt sind.

Dazu untersuchen wir das asymptotische Verhalten der $f^{(p)}_{nm}(t)$ unter den etwas veränderten Voraussetzungen. Der Unterschied gegen früher ist, daß die Störungsfunktion

$$K(x, t) = F(x, t) - F(x) \tag{70}$$

zwar für $t = T$, aber nicht für $t = 0$ verschwindet; denn da $F(x, 0) = 0$, so folgt

$$K(x, 0) = -F(x).$$

Entsprechendes gilt für die zugehörige Matrix:

$$\left.\begin{aligned} K_{nm}(0) &= -F_{nm}, \\ K_{nm}(T) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

Wir haben nun das asymptotische Verhalten von $f^{(p)}_{nm}(t)$ für $T \to \infty$ zu untersuchen unter wesentlich denselben Voraussetzungen über die Funktion $F(x, t)$, wie in § 4, und auch mit denselben Methoden. Wir können das dort in Formel (50) gewonnene Resultat kurz so ausdrücken: Ist $F(t)$ eine Funktion mit beschränkter Ableitung, so gilt asymptotisch

$$f(t) = \frac{2\pi i}{h} \int_0^t F(t') e^{2\pi i \nu t'} dt' \to \frac{1}{h\nu} \{F(t) e^{2\pi i \nu t} - F(0)\}, \quad \nu \neq 0; \tag{72}$$

wenn aber die Ableitung nicht beschränkt ist, sondern proportional T wächst, so hat man das Verfahren der partiellen Integration, das zu dieser Formel führt, ein zweites Mal anzuwenden und erhält:

$$f(t) \to \frac{1}{h\nu}\left\{[F(t)e^{2\pi i\nu t} - F(0)] - \frac{1}{2\pi i\nu}[F'(t)e^{2\pi i\nu t} - F'(0)]\right\}. \quad (73)$$

Damit erhalten wir zunächst nach (13) und (72)

$$f^{(1)}_{nm}(t) \to \frac{1}{h\nu_{nm}}\{K_{nm}(t)e^{2\pi i\nu_{nm}t} - K_{nm}(0)\}, \quad n \neq m, \quad (74)$$

und daraus wegen (63)

$$b^{(1)}_{nm} = f^{(1)}_{nm}(T) \to \frac{F_{nm}}{h\nu_{nm}} = -a^{(1)}_{nm}, \quad n \neq m. \quad (75)$$

Die erste der Gleichungen (69) ist also für $n \neq m$ erfüllt; das bedeutet aber bereits, daß der Adiabatensatz bis auf Glieder der Ordnung $\varkappa^2$ einschließlich gesichert ist; denn man hat nach (66)

$$\Phi_{nm} = \varkappa^2|a^{(1)}_{nm} + b^{(1)}_{nm}|^2 + \cdots, \quad n \neq m. \quad (76)$$

Ehe wir zu den höheren Näherungen übergehen, wollen wir diese Formel mit den Resultaten der alten Korrespondenzbetrachtung von Jordan und mir vergleichen. Setzen wir wie in § 3

$$F(x,t) = -M(x)E(t), \quad (77)$$

wo jetzt zwar

$$E(0) = 0, \quad \text{aber} \quad E(T) = E$$

ist, so haben wir statt (35)

$$f(\nu) = \int_0^T [E(t) - E]e^{-2\pi i\nu t}dt \quad (78)$$

zu definieren, ein Integral, das auch im Limes $T \to \infty$ existiert. Dann wird, wie in (36):

$$b^{(1)}_{nm} = f^{(1)}_{nm}(T) = -\frac{2\pi i}{h}M_{nm}f(\nu_{mn})$$

und nach (76) mit Rücksicht auf (63):

$$\Phi_{nm} = \varkappa^2|M_{nm}|^2\left\{\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2|f(\nu_{nm})|^2 + \left(\frac{E}{h\nu_{nm}}\right)^2\right\}. \quad (79)$$

Damit haben wir eine exakte Ableitung jenes Begriffes der „Schüttelwirkung" gewonnen, den wir damals eingeführt haben, um den adiabatischen Anteil von dem Werte der Änderung einer Größe bei Einwirkung eines Feldes abzutrennen. Die Gleichung (79) sieht der Formel (12) der genannten Arbeit[1]) sehr ähnlich; tatsächlich aber bestehen zwei Unter-

[1]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925; Formel (12), S. 497.

schiede: Einmal beziehen sich alle Größen des „ungestörten" Systems (vor allem die ν_{nm}) auf das System im Endfelde, zweitens ist der Fourierkoeffizient (78) nicht der des äußeren Feldes $E(t)$, sondern der von $E(t) - \mathfrak{E}$, und dementsprechend wird das Zusatzglied in (79) nicht subtrahiert, sondern addiert.

Wir kommen nun zu den höheren Näherungen; dabei treten die Größen

$$f^{(1)}_{nn}(t) = \frac{2\pi i}{h}\int_0^t K_{nn}(t')\,dt' = \frac{2\pi i}{h} A^{(1)}_n(t) \tag{80}$$

auf, die mit t ins Unendliche wachsen. Wir trennen in dem Ausdruck (13) für $f^{(2)}_{nm}(t)$ die Terme $k = n$ und $k = m$ der Summe ab:

$$\begin{aligned} f^{(2)}_{nm}(t) = {} & \frac{2\pi i}{h}\int_0^t f^{(1)}_{nn}(t')\,K_{nm}(t')\,e^{2\pi i\nu_{nm}t'}\,dt' \\ & + \frac{2\pi i}{h}\int_0^t f^{(1)}_{nm}(t')\,K_{mm}(t')\,dt' \\ & + \frac{2\pi i}{h}\int_0^t \sum_{k\neq n,\,m} f^{(1)}_{nk}(t')\,K_{km}(t')\,e^{2\pi i\nu_{nm}t'}\,dt' \end{aligned} \tag{81}$$

und betrachten die drei Teile für sich. Das erste Integral hat im Integranden den Faktor

$$f^{(1)}_{nn}(t)\,K_{nm}(t) = \frac{2\pi i}{h} A^{(1)}_n(t)\,K_{nm}(t),$$

dessen Ableitung nicht beschränkt ist, sondern ein proportional T wachsendes Glied hat. Wir haben daher (73) anzuwenden und erhalten

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \int_0^t A^{(1)}_n(t')\,K_{nm}(t')\,e^{2\pi i\nu_{nm}t'}\,dt' \\ & \quad \to \frac{1}{h\nu_{nm}}\left\{\frac{2\pi i}{h}\left[A^{(1)}_n(t)\,K_{nm}(t)\,e^{2\pi i\nu_{nm}t} - A^{(1)}_n(0)\,K_{nm}(0)\right]\right. \\ & \quad - \frac{1}{h\nu_{nm}}\left[\left(A^{(1)}_n(t)\,K'_{nm}(t) + K_{nn}(t)\,K_{nm}(t)\right)e^{2\pi i\nu_{nm}t}\right. \\ & \qquad \left.\left. - \left(A^{(1)}_n(0)\,K'_{nm}(0) + K_{nn}(0)\,K_{nm}(0)\right)\right]\right\}. \end{aligned}$$

Setzen wir hier $t = T$ und nehmen an, daß außer $K_{nm}(T)$ auch $K'_{nm}(T)$ verschwindet, d. h.

$$F'_{nm}(T) = 0, \tag{82}$$

so ergibt sich der Grenzwert

$$\frac{1}{(h\nu_{nm})^2} F_{nn} F_{nm}. \tag{83}$$

Das zweite Integral in (82) hat einen Integranden mit beschränkter Ableitung; man erhält:

$$\frac{2\pi i}{h}\int_0^t f^{(1)}_{nm}(t')\,K_{mm}(t')\,dt' \to \frac{2\pi i}{h^2\nu_{nm}}\int_0^t \{K_{nm}(t')\,e^{2\pi i\nu_{nm}t'} - K_{nm}(0)\}K_{mm}(t')\,dt'$$

$$\to \frac{1}{(h\nu_{nm})^2}\{K_{nm}(t)\,K_{mm}(t)\,e^{2\pi i\nu_{nm}t} - K_{nm}(0)\,K_{mm}(0)\}$$

$$- \frac{2\pi i}{h^2\nu_{nm}}\,K_{nm}(0)\,A^{(1)}_m(t),$$

und für $t = T$:

$$- \frac{F_{nm}F_{mm}}{(h\nu_{nm})^2} + \frac{F_{nm}}{h\nu_{nm}}\,\frac{2\pi i}{h}\,A^{(1)}_m(T). \tag{84}$$

Ebenso liefert das dritte Integral:

$$\frac{2\pi i}{h}\int_0^t \sum_{k\neq n,\,m} f^{(1)}_{nk}(t')\,K_{km}(t')\,e^{2\pi i\nu_{km}t'}\,dt'$$

$$\to \frac{2\pi i}{h}\sum_{k\neq n,\,m}\frac{1}{h\nu_{nk}}\int_0^t \{K_{nk}(t')\,e^{2\pi i\nu_{nk}t'} - K_{nk}(0)\}\,K_{km}(t')\,e^{2\pi i\nu_{km}t'}\,dt'$$

$$\to \frac{1}{h\nu_{nm}}\sum_{k\neq n,\,m}\frac{1}{h\nu_{nk}}\{K_{nk}(t)\,K_{km}(t)\,e^{2\pi i\nu_{nm}t} - K_{nk}(0)\,K_{km}(0)\}$$

$$- \sum_{k\neq n,\,m}\frac{1}{h^2\nu_{nk}\nu_{km}}\,K_{nk}(0)\,\{K_{km}(t)\,e^{2\pi i\nu_{km}t} - K_{km}(0)\}$$

und für $t = T$:

$$- \frac{1}{h\nu_{nm}}\sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h\nu_{nk}} + \sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h^2\nu_{nk}\nu_{km}}. \tag{85}$$

Durch Addition von (83), (84), (85) erhalten wir

$$b^{(2)}_{nm} \to \frac{F_{nn}F_{nm}}{(h\nu_{nm})^2} - \frac{F_{mm}F_{nm}}{(h\nu_{nm})^2} - \frac{1}{h\nu_{nm}}\sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h\nu_{nk}}$$

$$+ \sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h^2\nu_{nk}\nu_{km}} + \frac{F_{nm}}{h\nu_{nm}}\,\frac{2\pi i}{h}\,A^{(1)}_m(T);\quad n \neq m.$$

Andererseits ist nach (63) für $n \neq m$:

$$- a^{(2)}_{nm} + \sum_k a^{(1)}_{nk}a^{(1)}_{km} = \frac{1}{h\nu_{nm}}\left(a^{(1)}_{nn}F_{nm} - \frac{F_{nm}F_{mm}}{h\nu_{nm}}\right.$$

$$\left. - \sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h\nu_{nk}} + \frac{F_{nm}F_{nn}}{h\nu_{nm}}\right)$$

$$- (a^{(1)}_{nn} + a^{(1)}_{mm})\,\frac{F_{nm}}{h\nu_{nm}} + \sum_{k\neq n,\,m}\frac{F_{nk}F_{km}}{h^2\nu_{nk}\nu_{km}}.$$

Die beiden Ausdrücke stimmen überein, d. h. die zweite Gleichung (69) ist erfüllt, wenn

$$a^{(1)}_{m\,m} = -\frac{2\pi i}{h} A^{(1)}_m(T) = \frac{2\pi i}{h} T\left\{F_{m\,m} - \frac{1}{T}\int_0^T F_{m\,m}(t)\,dt\right\} \quad (86)$$

gewählt wird, und dieses ist möglich, da die erste Gleichung (64) der Größe $a^{(1)}_{m\,m}$ nur die Bedingung auferlegt, daß sie rein imaginär ist.

Damit ist der Adiabatensatz bis zu den Gliedern mit $\varkappa^4$ einschließlich in der Entwicklung von $\Phi_{n\,m}$ bewiesen.

Die Weiterführung der Überlegung für die höheren Näherungen erfordert beträchtliche Rechnungen und mag hier unterbleiben; es wäre erwünscht, diese Rechnungen durch eine direkte Schlußweise zu ersetzen. Ferner wäre zu überlegen, was im Falle von Entartungen geschieht.

Schlußbemerkungen. Man kann die Frage aufwerfen, ob es nicht möglich ist, den Begriff der Übergangswahrscheinlichkeit für einen scharfen Zeitmoment (nicht für einen dauernden Endzustand stationärer Bewegung) zu definieren. Dies scheint mir nach dem Ausgeführten nur sinnvoll, wenn man sich in dem betrachteten Augenblick die momentan wirkende Kraft dauernd weiter wirken denkt; dann hat man aber eigentlich nicht viel gewonnen. Die Begriffe des Übergangs, Quantensprungs usw. setzen eben voraus, daß man zwei ungestörte, stationäre Zustände miteinander durch einen Störungsvorgang verbindet.

Zum Schluß möge kurz auf die Anwendung der vorgeschlagenen Definitionen in der Stoßtheorie eingegangen werden. Der Hauptunterschied ist, daß es sich hier um nicht abgeschlossene Systeme handelt, die bei dem Prozeß eine Energieänderung erfahren (die mittlere Energie nach dem Prozeß $\sum_n |C_n|^2 W_n$ ist verschieden von der mittleren Energie vor dem Prozeß $\sum_n |c_n|^2 W_n$), während bei einem Stoßvorgang die Gesamtenergie konstant ist. Bei letzterem betrachtet man aber die einem Teilsystem wiederfahrene Zustands-(Energie-)Änderung. Die Hauptschwierigkeit dabei ist, daß man nicht die Zeit als explizite Variable zur Verfügung hat, derart, daß man einen Anfangszustand $t < 0$ und einen Endzustand $t > T$ unterscheiden kann; vielmehr hat man das asymptotische Verhalten des Gesamtsystems vor und nach dem Stoße als Anfangs- und Endzustand zu betrachten. Das bedeutet eine gewisse mathematische Schwierigkeit, ändert aber nichts an dem eigentlichen Sinne unserer Betrachtungsweise. Doch wird es wohl angebracht sein, auf die Definition der Übergangs-

wahrscheinlichkeit für den allgemeinsten Fall eines abgeschlossenen Systems noch einmal zurückzukommen.

Anhang. Integration der Differentialgleichung (7). Die Differentialgleichung (7)

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{U(x) + \varkappa F(x,t)\}\psi - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0$$

ist von Schrödinger ausführlich behandelt worden; doch eignet sich sein Lösungsverfahren wegen der dabei auftretenden Resonanznenner nicht zur Behandlung von Störungen mit beliebigem Zeitablauf. Wir benutzen daher ein anderes Verfahren, ähnlich dem, das Jordan[1]) bei der entsprechenden klassischen Rechnung angewandt hat[2]).

Wir entwickeln ψ nach Potenzen von $\varkappa$:

$$\psi(x,t) = \psi^0(x,t) + \varkappa\psi^{(1)}(x,t) + \cdots$$

Dann hat man folgende Näherungsgleichungen:

$$\Delta\psi^0 - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U\psi^0 - \frac{4\pi\mu i}{h}\frac{\partial\psi^0}{\partial t} = 0,$$

$$\Delta\psi^{(1)} - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U\psi^{(1)} - \frac{4\pi\mu i}{h}\frac{\partial\psi^{(1)}}{\partial t} = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}F\psi^0.$$

. . . . . .

$$\Delta\psi^{(p)} - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U\psi^{(p)} - \frac{4\pi\mu i}{h}\frac{\partial\psi^{(p)}}{\partial t} = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}F\psi^{(p-1)}.$$

. . . . . .

Die erste wird gelöst durch die Eigenschwingungen

$$\psi_n(x,t) = \psi_n^0(x)\,e^{\frac{2\pi i}{h}W_n t}.$$

In der zweiten entwickeln wir die rechte Seite:

$$F\psi_n^0 = \sum_m F_{nm}(t)\,\psi_m^0(x)$$

und setzen die Lösung in der Form

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m f_{nm}^{(1)}(t)\,e^{\frac{2\pi i}{h}W_m t}\,\psi_m^0(x)$$

an; dann erhält man für $f_{nm}^{(1)}$ folgende Differentialgleichung:

$$\frac{df_{nm}^{(1)}}{dt} = \frac{2\pi i}{h}F_{nm}(t)\,e^{2\pi i\nu_{nm}t},$$

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 506, 1925.

[2]) P. A. M. Dirac [Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926] benutzt dasselbe Verfahren.

deren für $t = 0$ verschwindende Lösung ist:

$$f^{(1)}_{nm}(t) = \frac{2\pi i}{h} \int_0^t F_{nm}(t') e^{2\pi i \nu_{nm} t'} dt'.$$

In derselben Weise führt für die dritte Näherungsgleichung der Ansatz

$$\psi^{(2)}_n = \sum_m f^{(2)}_{nm}(t)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}\, \psi^0_m(x)$$

auf

$$\frac{df^{(2)}_{nm}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \sum_k f^{(1)}_{nk} F_{km} e^{2\pi i \nu_{km} t},$$

also

$$f^{(2)}_{nm}(t) = \frac{2\pi i}{h} \int_0^t \sum_k f^{(1)}_{nk}(t') F_{km}(t') e^{2\pi i \nu_{km} t'} dt'.$$

So geht es weiter; da die $(p+1)$te Näherungsgleichung $\psi^{(p)}$ und $\psi^{(p-1)}$ in derselben Weise verknüpft, wie die dritte $\psi^{(2)}$ und $\psi^{(1)}$, hat man allgemein

$$f^{(p)}_{nm}(t) = \frac{2\pi i}{h} \int_0^t \sum_k f^{(p-1)}_{nk}(t') F_{km}(t') e^{2\pi i \nu_{km} t'} dt'.$$

Damit sind die Gleichungen (13) bewiesen.

Winkelvariable und kanonische Transformationen in der Undulationsmechanik.

Von **F. London** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Sept. 1926.)

Die Übertragung der Transformationstheorie der Matrizenmechanik auf die Schrödingersche Eigenwerttheorie führt zu einer sehr generalisierten Auffassung derselben (und der Theorie linearer Differentialgleichungen überhaupt) unter den allgemeinen Gesichtspunkten einer Invariantentheorie linearer Funktionaloperationen (§ 1). Diese Operationen lassen sich darstellen als Drehungen im Hilbertschen Funktionenraume, welcher von dem Orthogonalsystem der ψ_K ausgespannt wird. Die kanonischen Transformationen der Matrizenmechanik sind dann die von diesen Drehungen auf lineare Operatoren induzierten Transformationen (§ 2). Die Transformation auf Winkelvariable insbesondere liefert eine allgemeine Darstellung sämtlicher Systeme von Orthogonalfunktionen und bringt sie in einfachen Zusammenhang mit den trigonometrischen Funktionen. So erhält man $\psi_n(q) = e^{i/\hbar \cdot S(q, n\hbar)}$, wenn $S(q, J)$ die Erzeugende der Transformation auf Winkelvariable (in der Jacobischen Form) bedeutet (§ 4). § 5 und § 6 Beispiele und Anwendungen.

Die Beschreibung des Schwingungsvorganges, in welchen Schrödinger[1]) das quantenmechanische Geschehen aufgelöst hat, bedient sich ausschließlich des „q-Raumes“ als Mannigfaltigkeit der mathematischen Formalismen. Es ist bekannt, welche außerordentliche Symmetrie die klassische Mechanik annimmt, wenn man statt der Koordinaten und ihrer zeitlichen Ableitungen die Koordinaten und Impulse als „kanonische“ Variable einführt, und sich dadurch die Möglichkeit erschließt, die Lösung des mechanischen Problems auf die Aufsuchung einer Transformation auf uniformisierende Variable zurückzuführen.

Die Übertragung dieses Ideenkreises auf die Wellenmechanik ist von prinzipieller Bedeutung; sie soll in ihren Grundzügen im folgenden skizziert werden. Dabei wird uns die Parallele zu der bereits vorliegenden Transformationstheorie[2]) der Matrizenmechanik[3]) von Vorteil sein.

§ 1. Kanonische Transformationen. Als „kanonische Transformation“ wird in der Matrizenmechanik ein Übergang von Koor-

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734; **80**, 437; **81**, 109, 1926.

[2]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 383, 1926; F. London, ebenda **37**, 915, 1926; P. Jordan, ebenda **38**, 513, 1926; G. Wentzel, ebenda **37**, 80, 1926.

[3]) Über ihre formale Identität mit der Undulationsmechanik siehe E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

dinaten p, q zu neuen Koordinaten P, Q bezeichnet, bei welchem die Bedingung der kanonischen Zuordnung[1]):

$$\frac{i}{h}(pq - qp) = 1 \tag{1}$$

eine Invariante ist. Die Differentialgleichung der Undulationsmechanik

$$\left[H\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right), \Psi\right] = E\Psi \tag{2}$$

[sie wird gebildet, indem man aus der passend[2]) symmetrisierten klassischen Hamiltonschen Funktion $H(q, p)$ durch die Substitution $p \to \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}$ den Differentialoperator $H\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)$ herstellt und auf die unbekannte Funktion $\Psi(q)$ einwirken läßt] legt zunächst nur spezielle Koordinatentransformationen nahe, nämlich solche, die allein im „q-Raume" vor sich gehen, und welche den „Punkttransformationen" der Mechanik entsprechen. Derartige Transformationen $Q = f(q)$ waren es, die bisher zur Auflösung von (2) einzig herangezogen wurden.

Beabsichtigt man, die Punkttransformationen der Wellenmechanik in Analogie zu den kanonischen Transformationen zu verallgemeinern, so wird man dazu geführt, Transformationen von der Form

$$\left.\begin{aligned} Q &= F\left(q, \frac{\partial}{\partial q}\right), \\ \frac{\partial}{\partial Q} &= G\left(q, \frac{\partial}{\partial q}\right) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

zu untersuchen, welche die Operatoren q und $\frac{\partial}{\partial q}$ simultan transformieren. Es ist ohne weiteres klar, daß man nicht F und G gleichzeitig beliebig vorgeben kann: wenn der Operator[3]) Q gegeben ist, so ist damit im wesentlichen auch über den Prozeß der Differentiation $\frac{\partial}{\partial Q}$ verfügt und umgekehrt. Man wird von einer „kanonischen" Transformation zu fordern haben, daß die durch G in (3) definierte Differentialoperation auch wirklich die Differentiation nach dem durch F eingeführten Operator Q bedeutet.

---

[1]) Wir bezeichnen nach einem Vorschlage von P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. **110**, 561, 1926) mit h das $(2\pi)^{-1}$-fache der Planckschen Konstanten.

[2]) Siehe E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

[3]) D. h. das Multiplizieren mit Q, nicht zu verwechseln mit der Variablen Q.

Verlangt man entsprechend (1) die Invarianz des Operators

$$\frac{\partial}{\partial q} q - q \frac{\partial}{\partial q} = 1, \tag{4}$$

so ist damit bereits im wesentlichen unserer Forderung genügt: (4) charakterisiert die Produktregel der Differentiation, angewandt auf Produkte mit der Variablen. Die Summenregel der Differentiation ist wegen der Distributivität von Multiplikation und Differentiation für beliebiges G in (3) stets erfüllt. Durch diese beiden Relationen ist das Differentiieren zwar noch nicht ganz festgelegt, sondern nur bis auf einen additiven Operator $f(Q)$, der allein von Q abhängt und eine für die Transformation charakteristische Funktion ist. Das ist aber nicht schlimm: Entweder kann man sich auf den Standpunkt stellen, man versteht nach der Transformation unter dem Operator $\frac{\partial^*}{\partial Q}$ die Operation

$$\frac{\partial}{\partial Q} + f(Q) = \frac{\partial^*}{\partial Q},$$

auf welche man die üblichen Verknüpfungsgesetze übertragen darf. Oder, wenn der Operator H nur von $\frac{\partial}{\partial Q}$ abhängt — im Falle der Winkelvariablen —, kann man es stets so einrichten, daß $\frac{\partial}{\partial Q}$ wirklich die Differentiation nach Q bedeutet, da über die zugehörige Transformation von Q geeignet verfügt werden kann. Benutzen wir also (4) als Kriterium einer kanonischen Transformation, so entsprechen wir mit einer kleinen, sinngemäßen Abänderung unserer ursprünglichen Forderung.

Um nun zu dem Kriterium eine Konstruktionsvorschrift zur Erzeugung von kanonischen Transformationen hinzuzufügen, können wir ohne weiteres die Darstellungen der Transformationen der Matrizenmechanik (nicht der klassischen Mechanik!) übernehmen, indem wir überall p durch $\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}$ ersetzen. Die Invarianz der Vertauschungsregel (1) garantiert dann die der Bedingung (4).

Wir bevorzugen folgende der Jacobischen entsprechende Darstellung: Sei $S = S(q, P)$ eine willkürliche Funktion ihrer Argumente, so ist

$$Q = \frac{\partial S\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial Q}\right)}{\partial P}, \qquad \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q} = \frac{\partial S\left(q, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial Q}\right)}{\partial q} \tag{5}$$

eine kanonische Transformation, wobei unter $\frac{\partial}{\partial P}$ und $\frac{\partial}{\partial q}$ die „Diffe-

rentiation zweiter Art" von Born[1]) zu verstehen ist[2]), oder S vorher in passender Weise symmetrisiert sein muß[3]) und gewöhnliche Differentiation gemeint ist.

Es ist wohl nicht überflüssig, ausdrücklich nachzuweisen, daß alle aus (2) durch kanonische Transformationen hervorgehenden Eigenwertprobleme dieselben Eigenwerte haben. Dazu ist es bequem, eine andere Darstellung der kanonischen Transformationen zu benutzen, welche, wie Jordan[3]) gezeigt hat, der in (5) angeführten äquivalent ist und sämtliche kanonischen Transformationen umfaßt:

Sei $T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right)$ ein willkürlicher Differentialoperator, T^{-1} der reziproke Operator, so ist

$$q = T^{-1} Q T, \qquad \frac{\partial}{\partial q} = T^{-1} \frac{\partial}{\partial Q} T \tag{6a}$$

eine kanonische Transformation. Diese für die Anwendungen etwas umständliche Darstellung hat den Vorzug, daß sie sofort anzugeben gestattet, wie sich ein beliebiger Operator $F\left(q, \frac{\partial}{\partial q}\right)$ durch (6a) transformiert. Offenbar ist:

$$F\left(q, \frac{\partial}{\partial q}\right) = T^{-1} F\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right) T = F^*\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right). \tag{6b}$$

Der Beweis der Äquivalenz der durch kanonische Transformationen aus einander hervorgehenden Eigenwertprobleme ist jetzt sehr einfach:

Sei

$$\left[H\left(q, \frac{\partial}{\partial q}\right), \Psi(q)\right] = E \Psi(q)$$

das ursprüngliche Problem,

$$\left[H^*\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi^*(Q)\right]$$
$$= \left[T^{-1}\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right) H\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right) T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi^*(Q)\right] = E^* \Psi^*(Q)$$

das transformierte Problem, so übe man auf beiden Seiten die Operation $T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right)$ aus:

$$\left[H\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right) T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi^*(Q)\right] = E^*\left[T\left(Q \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi^*(Q)\right].$$

---

[1]) M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 561, 1926.
[2]) F. London, ebenda **37**, 915, 1926.
[3]) P. Jordan, ebenda **38**, 513, 1926. Wir bevorzugen die Anordnung $S(q, P) = \sum f_r(q)\, g_r(P)$.

Diese Differentialgleichung ist mit der ursprünglichen identisch und hat für dieselben Eigenwerte eindeutige Lösungen, wenn man

$$\left[T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi^*(Q)\right] = \Psi(Q) \tag{6c}$$

setzt[1]), wodurch die Lösungen des einen Problems aus denen des anderen durch Quadraturen und Differentiationen hervorgehen.

Man wird die Transformationen (5) bzw. (6) nicht mit den Berührungstransformationen verwechseln, welchen sie allerdings formal zugeordnet werden können: Durch (5) und (6) werden lineare Differentialoperatoren beliebiger Ordnung transformiert, während es sich bei einer Berührungstransformation um eine Transformation von Linienelementen handelt, wobei also nur erste Differentialquotienten, allerdings beliebigen Grades, auftreten. Von Wichtigkeit ist, daß die Operatortransformationen auch zu nichtganzzahligen und negativen Differentialoperationen Anlaß geben. Wir werden uns hier mit diesem alten Problem der Interpolation von $\frac{\partial^n}{\partial x^n}$ für nichtganzzahliges n nicht eingehend auseinanderzusetzen brauchen, da wir zunächst die Transformation auf Winkelvariable vor Augen haben, wo uns die Beziehung

$$\frac{d^\alpha e^{kx}}{dx^\alpha} = k^\alpha e^{kx}$$

auch für gebrochenes α gerechtfertigt erscheint.

§ 2. Die kanonischen Transformationen als Drehungen im Hilbertschen Raum. Wir werden durch die letzten Gleichungen (6a, b, c) zwangläufig zu einer Deutung des ganzen Transformationszusammenhanges geführt, welche bereits in der Matrizenmechanik mehrfach[2]) geahnt worden ist, aber in ihr noch nicht vollständig zum konkreten Ausdruck gelangen konnte.

Wir sind ausgegangen von Transformationen von Operationen [(5) bzw. (6)]. Das bedeutet folgendes: Ich habe in einem Gebiet eine Abbildung H, welche jeden Gegenstand x in einen anderen Gegenstand y des Gebietes überführt. Außerdem habe ich eine andere Abbildung T, welche das ganze Gebiet mitsamt seiner Abbildung H in ein neues Gebiet

[1]) Diese Schlußweise ist nicht streng, ich möchte aber auf ihre Präzisierung hier nicht eingehen.

[2]) M. Born und N. Wiener, ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926; M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926, Kap. 3, über den Zusammenhang mit den Hermiteschen Formen.

abbildet. x gehe dabei in x^*, y in y^* über. Die „abgebildete Abbildung" H^* führt dann x^* in y^* über. Benutzt man statt $x^* \to y^*$ den Umweg

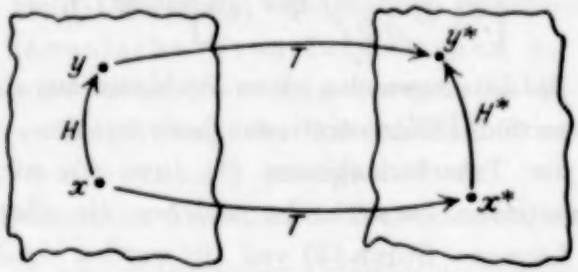


Fig. 1.

$x^* \to x \to y \to y^*$, so ergibt sich die bekannte Darstellung für die Transformation einer Transformation:

$$H^* = T^{-1} H T.$$

Dieser Zusammenhang hatte von Anfang an in der Matrizenmechanik die Frage nahegelegt: Wenn die kanonischen Transformationen $T^{-1} Q T$ die Form von Transformationen von Transformationen haben, an welchen Dingen x greift dann T unmittelbar an? Die Antwort auf diese Frage gibt Gleichung (6c): Die Dinge x sind Schrödingers neue Zustandsgröße Ψ, deren Schwingungsvorgänge durch eine Reihe von Eigenfunktionen Ψ_k beschrieben werden. Der Operator T führt gemäß (6c) diese Reihe gliedweise über in ein anderes System Ψ_k^* von Eigenfunktionen.

Man kann diese Verhältnisse schöner überblicken, wenn man die Eigenfunktionen $\Psi_k(Q) = \left[T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi_k^*(Q)\right]$ nach den Eigenfunktionen $\Psi_k^*(Q)$ entwickelt. Ich setze also an:

$$\Psi_k(Q) = \sum_i T_{ik} \Psi_i^*(Q). \qquad (6c')$$

Die Entwicklungskoeffizienten T_{ik} berechnen sich nach bekannter Vorschrift[1]):

$$T_{ik} = \int \overline{\Psi}_i^* \Psi_k \, dQ$$

$$= \int \overline{\Psi}_i^* \left[T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right) \Psi_k^*\right] dQ.$$

[1]) Wegen der Verwendung von $\overline{\Psi}_i$ siehe § 3. Die Berücksichtigung einer Dichtefunktion überlassen wir dem Leser. Konvergenz gegen Ψ_k ist natürlich nur im Existenzbereich von Ψ^* zu erwarten.

Man erhält also als Entwicklungskoeffizienten T_{ik} gerade das, was Schrödinger als das Matrixelement T_{ik} bezeichnet. (6c') lehrt, daß sich die Differentialoperation $T\left(Q, \frac{\partial}{\partial Q}\right)$, einzeln ausgeübt an den verschiedenen Eigenfunktionen (6c), ersetzen läßt durch eine lineare Transformation des Simultansystems der Eigenfunktionen.

Setzt man das neue Eigenfunktionensystem orthogonal und normiert voraus und über das gleiche Grundgebiet definiert, so erkennt man, daß die Koeffizienten T_{ik} der Transformationsmatrix bereits weitgehend eingeschränkt sind:

Multipliziere (6c') mit $\overline{\psi}_j$ und integriere über das Grundgebiet, so ergibt sich:

$$\int \overline{\psi}_j \psi_k \, dQ = \delta_{jk} = \int \left(\overline{\sum_l T_{lj} \psi_l^*}\right) \cdot \left(\sum_i T_{ik} \psi_i^*\right) dQ$$

$$= \sum_{l,i} \overline{T}_{lj} T_{ik} \delta_{li}$$

$$= \sum_l \overline{T}_{lj} T_{lk}$$

oder

$$\widetilde{\overline{T}}\, T = 1, \tag{7}$$

wobei $\widetilde{\overline{T}}$ die zu T transponierte Matrix ist[1]). Diese „hermitesche" Orthogonalitätsbedingung wurde bereits von Born, Heisenberg und Jordan dafür namhaft gemacht, daß der hermitesche Charakter der Matrizen erhalten bleibt, d. h. daß man reelle Lösungen erhält.

(7) charakterisiert die Abbildung (6c') als eine „Drehung" (im Hermiteschen Sinne) des von den orthogonalen Eigenfunktionen ausgespannten „Koordinatenachsensystems" im Hilbertschen Funktionenraum von unendlich vielen Dimensionen. Die kanonischen Transformationen der Matrizen sind dann die von dieser Drehung induzierten Transformationen beliebiger linearer Transformationen des Simultansystems der ψ_k[2]).

[1]) Diese Darstellung wurde bereits von Herrn Fues in speziellerem Zusammenhang untersucht, was mir eine wertvolle Anregung war; vgl. übrigens P. Lévi, Leçons d'analyse fonctionelle (Paris 1922), S. 125ff.

[2]) Erst nach Abschluß der Arbeit habe ich den nahen Zusammenhang bemerkt, in welchem die Resultate dieses Paragraphen mit den sehr allgemeinen, abstrakten Arbeiten, vor allem von italienischen Mathematikern, über distributive Funktionaloperationen stehen. So beweist S. Pincherle (Math. Ann. **49**, 325, 1897), daß unsere linearen Differentialoperationen mit den distributiven Operationen (d. h. $[T, (\varphi + \psi)] = [T, \varphi] + [T, \psi]$) im wesentlichen identisch sind, und weiterhin T. Cazzaniga (Torino Rend. **34**, 510, 1899), daß diesen die affinen Abbildungen im Hilbertschen Raume korrespondieren. Ich werde auf diese

Man wird erwarten, daß die Matrizenelemente Invarianten gegenüber kanonischen Transformationen sind: Das elektrische Moment in einer bestimmten Richtung muß unabhängig davon sein, mit welchen Koordinaten ich dasselbe berechne. Sei

$$F_{kl} = \int \overline{\Psi}_k F \Psi_l d\,Q,$$

so erhält man in der Tat nach (6 b) und (6 c'):

$$= \sum_{i,j} \int \overline{T_{ik} \Psi_i^*} \,.\, T F^* T^{-1} \,.\, T_{jl} \Psi_j^* \,.\, d\,Q$$

$$= \left(\widetilde{\overline{T}} \,.\, T F^* T^{-1} \,.\, T\right)_{kl} = F_{kl}^*;$$

letzteres wegen (7).

Die Intensitäten sind also Drehungsinvarianten, die Eigenwerte dagegen affine Invarianten im Hilbertschen Raume.

§ 3. Hermitesches Eigenwertproblem. Die Schrödingersche Wellengleichung (2), welche eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt — entsprechend dem quadratischen Charakter der kinetischen Energie — wird durch eine kanonische Transformation, bei welcher die kinetische Energie ihren ausgezeichneten Charakter verliert, übergeführt in eine zwar ebenfalls homogene lineare Differentialgleichung, welche aber im allgemeinen nicht zweiter Ordnung sein wird.

Beschränken wir uns auf reelle kanonische Transformationen, so werden infolge der Zuordnung $p \to \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}$ die Differentialquotienten ungerader Ordnung einen rein imaginären Koeffizienten erhalten, die gerader Ordnung sind reell. Wegen der Beziehung zum Konjugiert-Imaginären sei die Bezeichnung „Hermitesches Eigenwertproblem" gerechtfertigt. Wir nehmen an, daß die transformierte Wellengleichung eine Laurentsche Entwicklung nach Potenzen von $\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial Q}\right)$ gestattet, und da uns die Transformation auf Winkelvariable vor allem interessiert, machen wir die weitere Voraussetzung, daß diese Entwicklung konstante[1]) Koeffizienten und keine wesentliche Singularität habe. Das Eigenwertproblem laute also:

$$\left[H\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial Q}\right), \Psi\right] \equiv \sum_\tau A_\tau \left(\frac{h}{i}\right)^\tau \cdot \frac{\partial^\tau \Psi}{\partial Q^\tau} = E \,.\, \Psi. \qquad (8)$$

---

und andere mathematische Fragen in anderem Zusammenhang näher eingehen. Zur Orientierung übrigens s. Math. Enz., Bd. II, A 11, Artikel S. Pincherle, Ziff. 12, 13, 14. (Zusatz bei der Korrektur.)

[1]) Diese Beschränkung ist ganz heuristisch. Die Methode der kanonischen Transformation zeigt bereits den Weg zur Verallgemeinerung.

Als natürliche Randbedingungen treten die üblichen Bedingungen bis zur entsprechend hohen (positiven und negativen) Ordnung hinzu. Wir betrachten gleichzeitig mit (8) das konjugiert komplexe Eigenwertproblem für $\overline{\Psi}$:

$$\left[H\left(-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial Q}\right), \overline{\Psi}\right] \equiv \sum_\tau A_\tau \cdot \left(-\frac{h}{i}\right)^\tau \cdot \frac{\partial^\tau \overline{\Psi}}{\partial Q^\tau} = \overline{E}\,\overline{\Psi}. \tag{8a}$$

Sei Ψ_k eine Lösung von (8) mit dem Eigenwert E_k, entsprechend $\overline{\Psi}_l$ eine solche von (8a) mit dem Eigenwert $\overline{E}_l$. Setzt man diese Lösungen und Eigenwerte in (8) bzw. (8a) ein, multipliziert (8) mit $\overline{\Psi}_l$ und (8a) mit Ψ_k, subtrahiert die beiden Gleichungen und integriert über den ganzen Grundbereich, so ergibt sich in der üblichen Weise durch Produktintegration und Benutzen der natürlichen Randbedingungen das Verschwinden der linken Seiten (das verschiedene Vorzeichen der ungeraden Glieder ist hierbei wesentlich!), und man erhält

$$0 = (\overline{E}_l - E_k)\int \overline{\Psi}_l \Psi_k \, dQ \tag{9}$$

also für $E_k \neq \overline{E}_l$

$$\int \overline{\Psi}_l \Psi_k \, dQ = 0 \tag{10a}$$

als „hermitesche" Orthogonalitätsbedingung. Ist $\Psi_k = \Psi_l$, so ist wegen $\overline{\Psi}_l \Psi_l \geqq 0$

$$\int \overline{\Psi}_l \Psi_l \, dQ > 0,$$

wenn Ψ_l nicht identisch verschwindet; da mit Ψ_l auch $c \cdot \Psi_l$ eine Lösung von (8) ist, können wir als Normierung festsetzen:

$$\int \overline{\Psi}_l \Psi_l \, dQ = 1 \tag{10b}$$

Für $\Psi_k = \Psi_l$ folgt aus (9) und (10b)

$$E_l = \overline{E}_l.$$

Die Eigenwerte sind also auch hier stets reell.

Sei $f(Q)$ nach den Eigenfunktionen Ψ_k entwickelbar:

$$f = \sum_k c_k \Psi_k,$$

so ergibt sich auf dem üblichen Wege für die Entwicklungskoeffizienten:

$$c_k = \int \overline{\Psi}_k f \, dQ \tag{11}$$

und als Vollständigkeitsrelation

$$\sum_k \int g \Psi_k \, dQ \cdot \int \overline{\Psi}_k f \, dQ = \int g f \, dQ. \tag{12}$$

Alle diese Beziehungen gehen für reelles Ψ in die altbekannten über.

§ 4. **Die Winkelvariablen.** Als Winkelvariable bezeichnet man in der Mechanik kanonisch konjugierte Koordinaten w und Impulse J, für welche die Energie eine Funktion der J allein wird und außerdem die orthogonalen Ortskoordinaten periodische Funktionen der w mit der Periode 2π sind.

In der undulatorischen Mechanik sind diese Koordinaten dementsprechend dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen die Wellengleichung explizite nicht die Koordinaten w, sondern nur die Differentialquotienten (allerdings beliebiger Ordnung) nach w enthält. Damit haben wir gerade den Fall vor uns, den wir vorhin besprochen haben. Außerdem haben wir als Randbedingung zu verlangen, daß ψ — als eindeutige Funktion von q — periodisch in w von der Periode 2π sei.

Aus der wohlbekannten allgemeinen Lösung der linearen homogenen Differentialgleichung (8) mit konstanten Koeffizienten ergibt sich als Lösung des Eigenwertproblems

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inw} \quad \text{oder} \quad = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{h} Jw}, \tag{13}$$

wenn $J = nh$ $(n = 0, 1, 2 \ldots)$ gesetzt wird, mit den Eigenwerten:

$$E_n = H(hn) = H(J). \tag{14}$$

Die Bedeutung der Transformation auf Winkelvariable besteht also darin, daß als hermitesches Orthogonalsystem die Exponentialfunktionen e^{inw} eingeführt werden, bei welchen die Anwendung des Differentialoperators $\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}$ mit der des algebraischen Operators nh gleichbedeutend ist.

Wünscht man zu den ursprünglichen Koordinaten q wieder zurückzugelangen, so ist zu fordern, daß die Eigenfunktion ψ statt von w nunmehr von q abhängig ist, daß aber die Abhängigkeit vom Eigenwertindex, d. h. von J, erhalten bleibt. Dieser „verschränkten" Variablenwahl wird gerade durch die Darstellung (5) der kanonischen Transformationen entsprochen. Ist

$$S(q, J) = \sum_\nu f_\nu(q)\, g_\nu(J)$$

die Erzeugende der uniformisierenden kanonischen Transformation, so behaupten wir, ist

$$\psi_n(q) = \psi(J, q) = e^{\frac{i}{h} S(q, J)} \quad (J = nh,\ n = 0, 1, 2, 3 \ldots) \tag{15}$$

die Darstellung des Orthogonalsystems in den ursprünglichen Koordinaten, also z. B. der Laguerreschen, Hermiteschen, Legendreschen u. a.

Orthogonalfunktionen, welche sämtlich in dieser sehr durchsichtigen Weise auf den Prototyp aller Schwingungsvorgänge, die trigonometrischen Funktionen, der Reihe nach abgebildet werden [1]).

Brillouin [2]) hat kürzlich, geleitet von der mechanisch-optischen Analogie, einen ganz ähnlichen Ansatz für die Eigenfunktionen ψ untersucht. Er betrachtet ψ als Wellenfunktion eines verallgemeinerten Eikonals S, welches im Grenzfall der klassischen Mechanik mit der Wirkungsfunktion übereinstimmt. Er setzt also für die Eigenfunktionen an:

$$\psi = e^{\frac{i}{h} S(q)}.$$

und entwickelt S nach Potenzen von h.

Ähnlich benutzt Wentzel [3]), um die Wellengleichung auf eine Riccatische Differentialgleichung zu reduzieren, den Ansatz

$$\psi = e^{\frac{i}{h} \int y dq}.$$

Unsere Darstellung (15) illustriert den Limes der von jenen Autoren angestrebten noch sehr problematischen Approximationsverfahren und sie zeigt, daß die Rolle des Eigenwertindex von dem kanonischen Winkelimpuls übernommen wird. Auch in der Schrödingerschen Mechanik also besteht der Zusammenhang zwischen dem Eikonal und der Erzeugenden der kanonischen Transformation.

§ 5. Beispiele: 1. Wir betrachten den starren Rotator (Masse $= m$, Radius $= a$); und gehen aus von einer Darstellung mit Hilfe der Koordinaten x, der Projektion auf einen Rotatordurchmesser. Die kinetische Energie lautet in diesen Koordinaten

$$T = \frac{1}{2ma^2}(a^2 - x^2)p_x^2.$$

Man erhält also die Wellengleichung

$$\frac{h^2}{2ma^2} \cdot \sqrt{a^2 - x^2} \frac{\partial}{\partial x}\left(\sqrt{a^2 - x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) + E\psi = 0. \tag{16}$$

Anstatt dieselbe unmittelbar zu integrieren, transformiere man auf Winkelvariable mit Hilfe der kanonischen Transformation [4]) mit der Erzeugenden

$$S = \left(\arcsin \frac{x}{a}\right) \cdot J, \tag{17}$$

---

[1]) Den Beweis dieses Satzes findet man im Anhang.
[2]) L. Brillouin, C. R. **183**, 23, Juli 1926.
[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.
[4]) Sie ist hier speziell eine Punkttransformation.

wodurch die Wellengleichung in eine solche mit konstanten Koeffizienten übergeht

$$\frac{h^2}{2ma^2}\cdot\frac{\partial^2\psi^*}{\partial w^2}+E\psi^*=0,$$

deren Lösungen sich ohne weiteres ergeben:

$$\psi_n^*=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{inw},\qquad E_n=\frac{n^2h^2}{2ma^2}. \tag{18}$$

Wünscht man den Vorgang mit Hilfe der Koordinate x zu verfolgen, so ergibt sich nach (15):

$$\psi_n=e^{\frac{i}{h}S(nh,x)}=e^{in\arcsin\frac{x}{a}}. \tag{19}$$

Wir hätten somit auf diesem Wege ein neues System von Orthogonalfunktionen gefunden, wenn dieselben nicht bereits als Polynome von Tschebyscheff[1]) mit den Eigenwerten $n^2\frac{h^2}{2ma^2}$ die wohlbekannten Lösungen von (16) bildeten. In unserer Darstellung (15) erscheinen sie nächst e^{inw} als der einfachste Typ von Orthogonalfunktionen, da hier für S, die Inverse einer periodischen Funktion, einfach der Arcussinus figuriert.

2. Etwas tieferliegend ist folgendes Beispiel: Die Wellengleichung des Oszillators

$$-\frac{h^2}{2}\frac{\partial^2\psi(q)}{\partial q^2}+\frac{\nu^2}{2}q^2\psi(q)=E\psi(q)$$

wird vermittelst der Erzeugenden

$$S_1\left(q,\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)=i\left(\frac{\nu}{2}q^2+\frac{h}{i}\sqrt{2\nu}\,q\frac{\partial}{\partial x}-\frac{h^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$$

kanonisch auf eine Variable x transformiert:

$$h\nu x\frac{\partial\psi^*(x)}{\partial x}+\frac{h\nu}{2}\psi^*(x)=E\psi^*(x)$$

und diese schließlich vermittelst $S_2\left(x,\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}\right)=-h\cdot\ln x\cdot\frac{\partial}{\partial w}$ (Punkttransformation) auf die Winkelvariable w:

$$\frac{h\nu}{i}\frac{\partial\psi^{**}(w)}{\partial w}+\frac{h\nu}{2}\psi^{**}(w)=E\psi^{**}(w).$$

---

[1]) Siehe etwa R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathem. Physik (Berlin 1924), S. 260.

Für die letzten beiden Gleichungen verifiziert man leicht als eindeutige Lösungen $\psi_n^{**}(w) = e^{i n w}$ bzw. $\psi_n^{*}(x) = e^{\frac{i}{h} S_2(x, n h)} = x^n$ mit den Eigenwerten $E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu$. Uns interessiert der Übergang zu den Eigenfunktionen $\psi_n(q)$. Man findet diese nach (6c) mit Hilfe der Erzeugenden S_1 durch Einwirkung des Operators [1]):

$$T\left(x, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) = e^{\frac{i}{h} S_1\left(x, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) - x, \frac{\partial}{\partial x}}$$

$$= e^{-\frac{\nu}{2h}x^2 + i\sqrt{2\nu}\, x, \frac{\partial}{\partial x} + \frac{h}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - x, \frac{\partial}{\partial x}}$$

$$= e^{-\frac{\nu}{2h}x^2} \cdot e^{x(i\sqrt{2\nu} - 1), \frac{\partial}{\partial x}} \cdot e^{\frac{h}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}$$

auf $\psi_n^{*}(x) = x^n$. Man erhält so für $\psi_n(x)$ schrittweise:

$$\psi_n(x) = \left[T\left(x, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right), x^n\right]$$

$$= e^{-\frac{\nu}{2h}x^2} \cdot e^{x(i\sqrt{2\nu} - 1), \frac{\partial}{\partial x}} \left(\frac{h}{2}\right)^{\frac{n}{2}} \left\{\left(\sqrt{\frac{2}{h}}\, x\right)^n \right.$$

$$\left. + \frac{n(n-1)}{1!}\left(\sqrt{\frac{2}{h}}\, x\right)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}\left(\sqrt{\frac{2}{h}}\, x\right)^{n-4} + \cdots\right\}.$$

Die jetzt auszuführende Operation $e^{x(i\sqrt{2\nu} - 1), \frac{\partial}{\partial x}}$ ist [2]) die Substitution

$$x \to i\sqrt{2\nu}\, x = e^{-\frac{\nu}{2h}x^2} \cdot \left(\frac{h}{2}\right)^{\frac{n}{2}} \cdot i^n \left\{\left(2\sqrt{\frac{\nu}{h}}\, x\right)^n \right.$$

$$\left. - \frac{n(n-1)}{1!}\left(2\sqrt{\frac{\nu}{h}}\, x\right)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}\left(2\sqrt{\frac{\nu}{h}}\, x\right)^{n-4} - + \cdots\right\}$$

Das aber sind genau die Orthogonalfunktionen von Hermite [3]):

$$= \text{Const} \cdot e^{-\frac{\nu}{2h}x^2} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{\nu}{h}}\, x\right),$$

wie sie Schrödinger in seiner zweiten Mitteilung bei der Behandlung dieses Problems gefunden hat.

§ 6. Winkelvariable und Matrizenmechanik. In der Matrizenmechanik begegnet die unmittelbare Einführung der Winkelvariablen der Schwierigkeit, daß sich die w nicht in Matrizenelemente aufspalten lassen.

---

[1]) Genaueres über den Zusammenhang zwischen S und T und die Definition von $e^{x, \nu}$ findet man im Anhang.

[2]) Vgl. den Schluß des Anhanges.

[3]) Courant-Hilbert, S. 76, 77.

Dirac hat diese Schwierigkeiten in seinen schönen Arbeiten[1]) durch ein sehr elegantes, im wahrsten Sinne axiomatisches Verfahren überwunden, indem er die quantenmechanischen Größen durch implizite Bedingungen definierte, ohne sich um ihre konstruktive Zusammensetzung zu kümmern. Nachträglich konnte er dann zeigen, daß im Falle periodischer Variablen die Fourierkoeffizienten den Heisenbergschen Matrizengesetzen unterworfen sind. Aber gerade bei den Winkelvariablen war eine explizite Darstellung nicht möglich. Ein anderer Versuch, der vom Verfasser unternommen wurde, läßt sich dahin interpretisieren, daß statt der zyklischen Winkelvariablen $\boldsymbol{J}, \boldsymbol{w}$ die „letzten" Librationsvariablen

$$\boldsymbol{B} = \frac{1}{i} e^{-i\boldsymbol{w}} \cdot \boldsymbol{J} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{E} = e^{i\boldsymbol{w}}$$

benutzt werden[2]). Es werden dann die zeitlich konstanten Größen — insbesondere also die Energie — Funktionen der „Indexmatrix"

$$\boldsymbol{EB} = \frac{1}{i}\boldsymbol{J} = \frac{h}{i} \cdot \begin{pmatrix} 1\,0\,0\,0 & . & . \\ 0\,2\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,3\,0 & . & . \\ 0\,0\,0\,4 & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} \tag{20}$$

und sind hiermit wegen $F_{kk} = F(J_{kk}) = F(kh)$ als Funktion des Index komponentenweise bestimmt. Irgend eine beliebige Matrix $\boldsymbol{A}$ läßt sich mit Hilfe der Matrix $\boldsymbol{E}$

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 0\,0\,0\,0 & . & . \\ 1\,0\,0\,0 & . & . \\ 0\,1\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,1\,0 & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix}, \text{ also } \boldsymbol{E}^n = \begin{pmatrix} 0\,0\,0\,0\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,0\,0\,0\,0 & . & . \\ .\,0\,0\,0\,0\,0 & . & . \\ .\,.\,0\,0\,0\,0 & . & . \\ 1\,.\,.\,0\,0\,0 & . & . \\ 0\,1\,.\,.\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,1\,.\,.\,0 & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} \text{ und } \boldsymbol{E}^{-1} = \begin{pmatrix} 0\,1\,0\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,1\,0\,0 & . & . \\ 0\,0\,0\,1\,0 & . & . \\ 0\,0\,0\,0\,1 & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix} \tag{21}$$

($\boldsymbol{E}^n$: n Einsen in der n-ten Nebendiagonale)

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925; **110**, 561, 1926; **111**, 281, 405, 1926.

[2]) F. London, ZS. f. Phys. **37**, 915, 1926. Die dort im Anschluß an Dirac formulierte „verallgemeinerte" Quantenbedingung für $\boldsymbol{J}, \boldsymbol{w}$ geht bei linksseitiger Multiplikation mit $e^{-i\boldsymbol{w}}$ in $\boldsymbol{BE} - \boldsymbol{EB} = \frac{h}{i}\boldsymbol{1}$ über.

in Form einer „Fourierreihe“ darstellen:

$$\boldsymbol{A} = \sum_{\tau=-\infty} A_\tau(\boldsymbol{J})\boldsymbol{E}^\tau = \sum_{\tau=-\infty} \boldsymbol{E}^\tau A_\tau(\boldsymbol{J} + \tau h \mathbf{1}),$$

wobei sich als Matrixelement

$$A_{k+\tau,k} = A_{\tau_{k+\tau,k+\tau}}(J - \tau h)\, E^\tau_{k+\tau,k} = E^\tau_{k+\tau,k} \cdot A_{\tau_{kk}}(J) = A_\tau(kh)$$

ergibt. Die vollständige Lösung des quantenmechanischen Problems — Eigenwerte und Intensitäten — wird also bereits durch die kanonische Transformation auf die Grundmatrizen $\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{B}$ bewirkt, wobei von der Wirkungsvariablen $\boldsymbol{J}$ vermöge $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{EB}$ noch ohne weiteres Gebrauch gemacht werden kann, dagegen die ausdrückliche Anwendung einer Winkelvariablen $\boldsymbol{w}$ sich als überflüssig erweist. Es wird also auch hier eine explizite Darstellung der $\boldsymbol{w}$ umgangen, und man hat sich mit dem Paradox abzufinden, daß $e^{i\boldsymbol{w}}$ zwar, nicht aber $\boldsymbol{w}$ selbst eine Matrix darstellt.

Schrödinger hat nun eine Vorschrift angegeben, welche gestattet, die Heisenbergschen Matrizenelemente von beliebigen Funktionen derjenigen Variablen (und Impulsen) zu berechnen, von denen die Eigenfunktionen abhängig sind. Sie muß also auch auf die Eigenfunktionen e^{inw} anwendbar sein und gibt uns daher eine willkommene Handhabe, das Paradox mit den $\boldsymbol{w}$ aufzuklären.

Dafür wiederholen wir kurz die Ableitung der Matrizenmultiplikation, wobei wir sie auf Hermitesche Eigenwertprobleme verallgemeinern. Wir setzen in der verallgemeinerten Vollständigkeitsrelation (12) $g = \dfrac{\partial \overline{\psi}_j}{\partial w}$ und $f = f(w)\,\psi_l$, wir begnügen uns also, das Produkt von J mit einer Funktion von w zu untersuchen. Man erhält:

$$\sum_k \int \frac{\partial \overline{\psi}_j}{\partial w} \cdot \psi_k \, dw \cdot \int \overline{\psi}_k f(w)\, \psi_l \, dw = \int \frac{\partial \overline{\psi}_j}{\partial w} f(w)\, \psi_l \, dw,$$

oder nach beiderseitiger Produktintegration:

$$\sum_k \int \overline{\psi}_j \frac{\partial \psi_k}{\partial w} dw \int \overline{\psi}_k f(w)\, \psi_l \, dw = \int \overline{\psi}_j \frac{\partial}{\partial w}\big(f(w)\psi_l\big)\, dw - \Big[\overline{\psi}_j f \psi_l\Big]_a^e. \quad (22)$$

„Genügend starkes Verschwinden der ψ_j am Rande“ vorausgesetzt, verschwindet der letzte Klammerausdruck, und man erhält in üblicher

Weise die Gesetze der Matrizenmultiplikation, wenn man die Matrixelemente durch

$$f_{k,l} = \int \overline{\psi}_k f \psi_l \, dw$$

definiert [1]).

Nun verschwinden aber die Eigenfunktionen $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{inw}$ durchaus nicht am Rande, sondern erfüllen anstatt dessen die Periodizitätsbedingung $e^{inw} = e^{in(w+2\pi)}$. Demzufolge ergibt sich für den Klammerausdruck in (22):

$$\left[\overline{\psi}_j f \psi_l\right]_0^{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\left(f(2\pi) - f(0)\right). \tag{23}$$

Ohne besondere Voraussetzungen über die Funktion f ist also das Verschwinden des Klammerausdrucks gar nicht zu erwarten, z. B. sicher nicht für $f(w) = w$. Man erhält dann also nicht das Multiplikationsgesetz der Matrizen, d. h. es hat dann keine Berechtigung, die Größen $\int \overline{\psi}_k f \psi_l \, dw$ als Matrizenelemente anzusprechen, wenn auch nichts hindern kann, von ihnen in geeigneter Weise Gebrauch zu machen. Man sieht auch sofort, was man zu verlangen hat, damit die Produktregel gilt: Das Verschwinden von (23) wird jedenfalls erreicht, wenn f periodisch in w von der Periode 2π ist [2]).

Wir können also z. B. für $f = e^{inw}$ sofort die Matrixelemente der mit E^n bezeichneten Matrix ausrechnen:

$$E^n_{jl} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-ijw} \cdot e^{inw} \cdot e^{ilw} dw = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(n+l-j)w} = \begin{cases} 0 \text{ wenn } j \neq n+l \\ 1 \text{ wenn } j = n+l \end{cases}$$

was man als eine Begründung von (21) ansehen kann, die allen Anforderungen an Strenge genügt. Ebenso berechnet sich

$$J_{jk} = \frac{h}{2\pi i}\int_0^{2\pi} e^{-ijw} \cdot \frac{\partial}{\partial w} e^{ikw} dw = \frac{k.h}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(k-j)w} dw = \begin{cases} 0 & \text{wenn } j \neq k \\ k\,h & \text{wenn } j = k \end{cases} \tag{24}$$

in Übereinstimmung mit (20). Hierbei ist aber bemerkenswerterweise keine additive Konstante unbestimmt geblieben, sondern eine absolute

[1]) Diese Definition hat den Vorteil, bei Mitberücksichtigung des hier stets unterdrückten Zeitfaktors $e^{\frac{i}{h} E_k t}$ automatisch auch die richtigen Bohrschen Frequenzen zu liefern.

[2]) Man könnte auf den Gedanken kommen, der Bedingung der Periodizität durch die ebenfalls uniformisierende periodische Variable $w^* = w - 2n\pi$ für $(2n-1)\pi \leq w < (2n+1)\pi$ zu entsprechen. Aber die Regeln der Produktintegration gelten nicht für unstetiges $f(w)$ wie dieses w^*.

Normierung der J vollzogen, ein Resultat, welches in der Matrizenmechanik bekanntlich die Aufstellung eines besonderen Zusatzpostulats erfordert[1]).

Anhang[2]).

Zum Beweis von (15) bedienen wir uns des von P. Jordan aufgedeckten Zusammenhangs zwischen den Erzeugenden $T(w, J)$ bzw. $S(q, J) = \sum_{\nu=1}^{m} f_\nu(q)\, g_\nu(J)$ einer und derselben kanonischen Transformation in den beiden Darstellungsformen (6) bzw. (5), bei welcher Zuordnung die Paulische Transzendente $e^{x,y} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{x^r \cdot y^r}{r!}$ eine so wichtige Rolle spielt. Schreiben wir $f_0(q) = -q$ und $g_0(J) = J$, so bewies Jordan, besteht folgender Zusammenhang:

$$T(w, J) = \sum_{0}^{\infty}{}_{r_1, r_2 \ldots r_m} \frac{\prod_{\nu=0}^{m} \left(\frac{i}{h}\right)^{r_\nu} f_\nu^{r_\nu}(w) \cdot \prod_{\nu=0}^{m} g_\nu^{r_\nu}(J)}{\prod_{\nu=0}^{m} r_\nu!} = e^{\frac{i}{h} \sum_{0}^{m}{}_\nu f_\nu(w),\, g_\nu(J)}$$

Wir haben hierin J durch $\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}$ zu ersetzen und dann mit dem so entstehenden Operator $T\left(w, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}\right)$ auf die Eigenfunktionen $\Psi_k^0(w) = e^{i k w}$ einzuwirken, um nach (6 c)

$$\left[T\left(w, \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}\right), e^{i k w}\right] = \Psi_k(w)$$

in $\Psi_k(q)$ die gesuchten Orthogonalfunktionen in der Variabeln q zu finden. Man beachte nun, daß die zuerst erfolgende Operation $g_\nu^{r_\nu}\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial w}\right)$ auf die

---

[1]) Es müßte, da über die Normierung von J durch (24) verfügt ist, vielmehr jenes Zusatzpostulat (das Verschwinden der Matrixelemente q_{0k} des Grundzustandes) aus der Normierung (24) folgen. Ich vermute jedoch, daß es nicht richtig ist. Gegenbeispiel: der starre Rotator des § 5. Anderseits fordert die gesamte magnetooptische Erfahrung, daß man über die Normierung der „äquatorialen" Quantenzahl auf jedenfalls zwei Weisen verfügen muß ($\cdots 2, 1, 0, -1, -2 \cdots$ und $\cdots \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \cdots$). Herr Heisenberg machte mich auf den Ausweg aufmerksam, statt der Eindeutigkeit von Ψ die von $\Psi\overline{\Psi}$ (was Schrödinger als elektrische Ladungsdichte deutet) zu postulieren. Allerdings würde man damit auf die Eindeutigkeit der De Broglieschen Wellen verzichten. (Zusatz bei der Korrektur.)

[2]) Zusatz bei der Korrektur.

k-te Eigenfunktion $e^{i\,k\,w}$ angewandt die Multiplikation mit $g_\nu^{r_\nu}(k\,h)$ bewirkt. Das Operationsergebnis ist also einfach:

$$\psi_k(w) = T(w, k\,h) \cdot e^{i\,k\,w}.$$

In $T(w, k\,h)$ sind jetzt alle Größen vertauschbar, denn sämtliche Differentialoperationen sind ausgeführt. Die Transzendente $e^{x,\,y}$ geht somit in die gewöhnliche Exponentialfunktion $e^{x\,y}$ über:

$$T(w, k\,h) = e^{\frac{i}{h}\sum_0^m \nu f_\nu(w)\,.\,g_\nu(k\,h)} = e^{-i\,k\,w + \frac{i}{h}\sum_1^m \nu f_\nu(w)\,.\,g_\nu(k\,h)} = e^{-i\,k\,w + \frac{i}{h} S(w,\,k\,h)},$$

woraus sich unmittelbar ergibt, was wir behaupteten:

$$\psi_k(w) = T(w, k\,h) \cdot e^{i\,k\,w} = e^{-i\,k\,w + \frac{i}{h} S(w,\,k\,h)} \cdot e^{i\,k\,w} = e^{\frac{i}{h} S(w,\,k\,h)}.$$

Die Bedeutung der Transzendenten $e^{x,\,y}$ für die Funktionaloperationen wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß sie das Substituieren als eine lineare Differentialoperation darzustellen lehrt. Es ist nämlich (Fall der Punkttransformation):

$$\left[e^{(f(q)-q)\,\frac{\partial}{\partial q}},\ \varphi(q)\right] = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(f(q)-q)^\nu}{\nu!} \cdot \varphi^{(\nu)}(q),$$

das ist im Regularitätsbereich von φ eine Taylorentwicklung an der Stelle q. Also

$$= \varphi\left(q + [f(q) - q]\right) = \varphi(f[q]).$$

Stuttgart, Physikal. Inst. d. techn. Hochschule. Anfang Sept. 1926.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie.)

Über eine Methode zur Herstellung „molekularer Gemenge".

Von St. v. Bogdandy, J. Boehm und M. Polanyi.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1926.)

Mit der nachfolgend beschriebenen Methode wurden Metalle in Naphthalin in so feiner Verteilung eingebettet, daß sie keine Röntgeninterferenzen gaben. Auch das Metallpulver, das nach Weglösen des Naphthalins zurückblieb, gab kaum nachweisbare Interferenzen. Diese traten dagegen nach Ausglühen des Pulvers kräftig auf. Auch andere Anzeichen äußerst feinteiliger, bei einzelnen Präparaten sicher amorpher Beschaffenheit wurden beobachtet.

Die Mitteilung von N. Semenoff und A. Schalnikoff[1]) über das „explosive" Abreagieren sehr fein verteilter fester Gemenge von Cd und S veranlaßt uns, einiges über analoge Versuche zu berichten.

Semenoff und Schalnikoff kondensieren zwei hochverdünnte Dampfstrahle von Cd und S an der gleichen, mit flüssiger Luft gekühlten Oberfläche und erhalten auf dieser eine Niederschlagshaut, von der sie annehmen, daß sie ein sehr feines Gemenge der beiden Körper darstellt. Als Beleg dafür teilen sie die interessante Tatsache mit, daß diese Schicht „explosiv" ist.

Auch wir haben es versucht, feste Gemenge zweier Körper in äußerster Feinheit zu erreichen, und zwar haben wir hierzu folgendes Prinzip verwendet, das auch größere Quantitäten solcher Gemenge zu erzeugen ermöglicht: Auf die Oberfläche einer schnellaufenden Trommel werden an zwei Stellen, wie es die Pfeile in Fig. 1 andeuten, die Substanzen *A* und *B* niedergeschlagen. (Die Trommel wird von innen gekühlt und läuft im Vakuum.)

Fig. 1.

Bei jeder Umdrehung schlägt sich je eine Schicht von *A* und *B* auf die Trommel nieder. Nach *n* Umdrehungen werden also abwechselnde *n*-Schichten von *A* und *B* die Trommel bedecken.

Unsere Trommel machte 8000 Umdrehungen in der Minute, so daß wir in 20 Minuten $1{,}6 \cdot 10^5$ Schichtenpaare erzeugten. Es wurden verschiedene Metalle (Na, Hg, Cd, Zn, Pb, Bi, Mg, Ag) mit Naphthalin vermengt und die Röntgeninterferenzen der so erzeugten Präparate untersucht. Der Metallgehalt der Gemenge war von 1 bis 30 Gew.-Proz.

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 738, 1926.

Dabei wurde die Destillation so geführt, daß in 20 Minuten eine etwa 1 mm dicke Schicht entstand (also auf dem ganzen Trommelumfang von 30 cm etwa 3 g Substanz). Da die Dichte des Metalls in den meisten der oben genannten Fälle etwa zehnmal so groß war als die des Naphthalins, so war die Dicke der einzelnen Metallschichten für je 1 Proz. Metallgehalt etwa $0{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm. In den Präparaten mit weniger als 20 Proz. Metallgehalt waren die Metallschichten also weniger als monomolekular.

Nimmt man nun an, daß die Metallatome, die sich an der Naphthalinoberfläche niederschlagen, während etwa 10^{-2} Sek. getrennt bleiben, so daß sie in diesem Zustande von der nächsten Naphthalinschicht bedeckt werden, so müssen in den Gemengen, die weniger als 20 Proz. Metall enthalten, freie Metallatome im Naphthalin begraben sein. Es erscheint unzweckmäßig, solche Atome als im Naphthalin gelöst zu bezeichnen, weil die Metalle in Naphthalin unlöslich sind. Es handelt sich vielmehr um ein Gemenge von atomarem bzw. molekularem Dispersionsgrad.

Über den in unseren Versuchen bisher tatsächlich erreichten Dispersionsgrad können wir aussagen, daß die Gemenge Metall einen beträchtlichen Anteil an Metallteilchen enthielten, die jenseits der röntgenographischen Nachweisbarkeitsgrenze, also kleiner als etwa 20 Å.-E. waren.

Es ergaben folgende Präparate keine, oder nur sehr schwache Interferenzen der Metalle: 10 Proz. Cd (2 Präparate) 2 Proz. Bi, 1,3 Proz. Ag. Ferner wurde das Silbergemenge mit reinsten Lösungsmitteln (Benzol, Alkohol, Wasser) vom Naphthalin befreit und ergab einen (nach dem Trocknen) schwarzen Rückstand, der bei röntgenographischer Untersuchung keine Interferenzen zeigte. Beim Erhitzen auf Rotglut wurde das Präparat metallisch glänzend und zeigte ein scharfes Pulverdiagramm. Diese Aufnahmen, die doppelt ausgeführt wurden, sind in Fig. 2 reproduziert.

Die Farbe der Gemenge war bei hohem Metallgehalt grau bis schwarz, bei niederen Konzentrationen braun, rötlich oder blau. Das Silberpräparat mit 1,2 Proz. Silbergehalt war grauweiß, wurde beim gelinden Erwärmen (Schmelzen des Naphthalins) schwarz. Eine Auflösung des Ag-Gemenges in Toluol ergab eine rötliche Suspension, die nach kurzer Zeit in rotbraunen Flocken ausfiel. Die Flocken behielten ihre rote Farbe dauernd (bisher über 3 Wochen) bei.

Ein Präparat mit 1,5 Proz. Ag-Gehalt wurde beim Abdampfen des Naphthalins im Vakuum am Wasserbade spontan rotglühend. Eine solche

Selbsterhitzung, die auf Rekristallisation zurückzuführen ist, konnte auch beim Aufwerfen des mit Benzol von Naphthalin befreiten 1,3proz. Ag-Präparats auf eine einige hundert Grad heiße Platte beobachtet werden. Diese Erscheinung tritt nur bei typisch amorphen Körpern auf[1]). Denn erst die gesamte Schmelzwärme von 2,5 Kal. vermag das Silber von 100° auf Rotglut zu erhitzen.

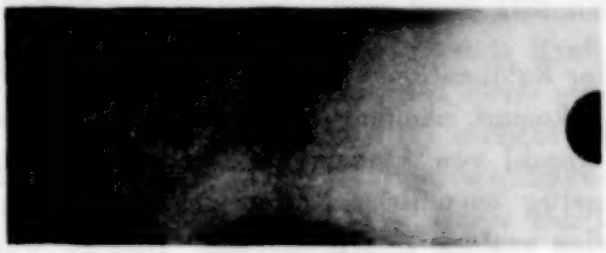


Fig. 2a.

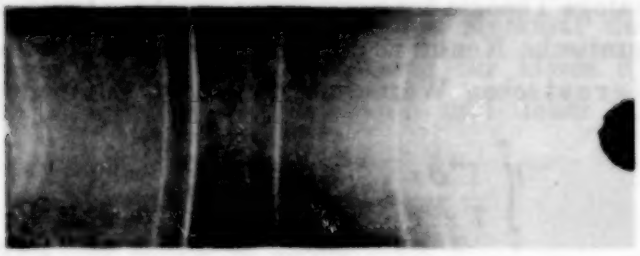


Fig. 2b.

Bemerkt sei noch, daß das Naphthalin sich stets in Kristallen ausschied, deren Spaltfläche parallel zur Trommeloberfläche stand. Das Metall war im Innern dieser Kristalle eingeschlossen.

Mit Bezug auf die eingangs zitierten Versuche von Semenoff und Schalnikoff sei noch erwähnt, daß ein etwa gleichteiliges Gemenge von Cd und S schwarz war und sich erst beim Erwärmen auf etwa 50° in rotes CdS umwandelte. Dagegen explodierte merkwürdigerweise einmal ein Gemenge von Zn und Naphthalin nach mehrtägigem Lagern in heftiger Weise. Über das Verhalten anderer feinverteilter Gemenge reaktionsfähiger Körper wird an anderem Orte[2]) berichtet werden.

---

[1]) Vgl. J. Boehm, ZS. f. anorg. Chem. **149**, 217, 1925. L. Wöhler und M. Rabinowitsch, Koll.-ZS. **28**, 111, 1926. Letztere Mitteilung enthält auch Angaben über Verglimmen von fein verteiltem Silber.

[2]) Die Naturwissenschaften, Sonderheft d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 1926.

Zur Theorie der Schmelzwärmen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1926.)

Von der Annahme ausgehend, daß der flüssige Zustand durch das Verschwinden des Elastizitätsmoduls charakterisiert ist, werden die Schmelzwärmen einiger Elemente berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten in Übereinstimmung gefunden.

Während der Sublimationswärme eine ganz bestimmte atomtheoretische Deutung zukommt, nämlich die der Arbeit, welche nötig ist, um eine bestimmte Anzahl von Atomen aus der stabilen Lage im Kristallgitter in gegenseitig unendliche Entfernung zu bringen, fehlt für die Schmelzwärme eine analoge Interpretierung. Dies ist wohl als einer der Gründe zu betrachten, weshalb bisher „eine zur rationellen Dampfdruckformel analoge Theorie des Schmelzens" nicht entwickelt worden ist [1]). Denn die theoretische Kenntnis der Schmelzwärme r würde uns gemäß der aus dem Nernstschen Wärmesatz folgenden thermodynamischen Beziehung

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r}{\partial T}dT - \frac{r}{T} = 0 \text{ [2])} \qquad (1)$$

sofort die Schmelztemperatur liefern.

Betrachten wir nun die Abhängigkeit der potentiellen Energie einer Anzahl von Atomen von ihrem gegenseitigen Abstand δ, so wird diese, wie bekannt, durch eine Kurve von der in Fig. 1 gegebenen Gestalt dargestellt. Diese Kurve hat zwei Punkte, nämlich den Punkt a und den Punkt $+\infty$, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß in beiden $\frac{d\varphi}{d\delta} = 0$ wird.

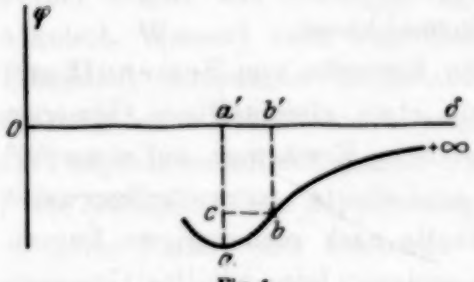


Fig. 1.

In der graphischen Darstellung, bei welcher die Strecke $0a'$ der Gitterkonstante des festen Körpers entspricht, wird die Sublimationswärme durch die Strecke aa' dargestellt.

Nun gibt es aber auf der Kurve einen Wendepunkt b, in welchem $\frac{d^2\varphi}{d\delta^2} = 0$ wird. Wir machen die Annahme, daß der Körper sich im

---

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 707.

[2]) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 275.

festen Zustand befindet, solange seine Gitterkonstante δ unterhalb der Größe $0b'$, welche die Abszisse des Punktes b ist, bleibt. Sobald aber $\delta = 0b'$ wird, geht der Körper in die flüssige Phase über.

Demnach ist die Schmelzwärme durch die Strecke ac gegeben.

Diese beim ersten Anblick etwas willkürlich erscheinende Annahme findet jedoch ihre Berechtigung in rein physikalischen Gründen. Betrachten wir nämlich den Körper, dessen Gitterkonstante unterhalb $0b'$ liegt, so sehen wir, daß er sich gegenüber einer Dehnung elastisch verhält, indem die der Deformation entgegenwirkende Kraft mit der Deformation ansteigt und bei kleinen Deformationen dieser proportional gesetzt werden kann. Sobald aber der Punkt b' (b) erreicht wird, ändert sich der Sachverhalt grundsätzlich, indem jetzt bei wachsender Deformation die rückwirkende Kraft abnimmt. Von einem elastischen Verhalten des Körpers zu reden, hat hier überhaupt keinen Sinn. Insbesondere wird im Punkte b' der Elastizitätsmodul gleich Null, was vom Standpunkt der formellen Elastizitätstheorie als Merkmal der Flüssigkeiten angesehen werden kann. Denn mindestens für ideale Flüssigkeiten ist der Lamésche Koeffizient μ gleich Null, und daher wird, wegen der Beziehung

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu},$$

auch der Youngsche Modul E gleich Null[1]).

Unter diesen Umständen wird auch der Körper seine kristalline Form nicht mehr beibehalten können, sondern er wird unter dem Einfluß des eigenen Gewichtes sowohl wie der Oberflächenspannung beliebig deformiert.

Es ist bemerkenswert, daß die von J. Frenkel[2]) neuerdings berechnete relative Dehnung, welche der maximalen Kraft bei einseitigen Deformationen entspricht, von derselben Größenordnung ist wie die relative Volumenänderung beim Schmelzen[3]).

Die relative Änderung der Gitterkonstante, welche erforderlich ist, um den Körper (beim absoluten Nullpunkt) in den flüssigen Zustand überzuführen, mit anderen Worten, das Verhältnis $\frac{a'b'}{0a'}$ in Fig. 1, berechnen wir, indem wir für die potentielle Energie pro Zelle φ den Ansatz

$$\varphi = -\frac{A}{\delta^3} + \frac{B}{\delta^n} \tag{2}$$

[1]) Vgl. etwa P. Appell, Traité de mécanique rationnelle, Tome III, Chap. XXXVIII.

[2]) ZS. f. Phys. **37**, 572, 1926.

[3]) Vgl. l. c. S. 587.

machen. Die Annahme des Exponenten 3 im ersten Gliede der rechten Seite von (2) ist physikalisch mit der Hypothese gleichbedeutend, daß die Kohäsionskräfte in den festen homöopolaren Körpern wesentlich dieselben sind, wie die van der Waalsschen Kohäsionskräfte bei Gasen und Flüssigkeiten, welche ja eine zum Volumen umgekehrt proportionale Energie ergeben [1]).

Für n setzen wir diejenigen Werte ein, welche von E. Grüneisen aus der Zustandsgleichung berechnet sind, und welche durch

$$\frac{n+2}{6} = \gamma = -\frac{\beta}{\varkappa C_v}, \tag{3}$$

wo $\varkappa$ die Kompressibilität, C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und β der Volumenausdehnungskoeffizient ist [2]), gegeben sind.

Was A und B anbetrifft, so berechnen wir sie aus den Bornschen Relationen [3])

$$\left(\frac{d\varphi}{d\delta}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{d^2\varphi}{d\delta^2}\right)_0 = \frac{18\,\delta_0}{\varkappa} \tag{4}$$

[wobei der Index 0 bezeichnet, daß die Ableitungen für den Wert $\delta = \delta_0$ (δ_0 = Gitterkonstante bei $T = 0$) des Argumentes zu nehmen sind] zu

$$A = \frac{6\,\delta_0^6}{(n-3)\,\varkappa}; \quad B = \frac{18\,\delta_0^{n+3}}{n\,(n-3)\,\varkappa} \tag{5}$$

Setzt man diese Werte in (2) ein, so erhält man aus der Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{d\delta^2} = 0$$

den Wert δ_1, bei welchem der Körper in die flüssige Phase übergeht:

$$\delta_1 = \sqrt[n-3]{\frac{n+1}{4}}\,\delta_0 \tag{6}$$

oder, indem man $\delta_1 - \delta_0 = \Delta\delta$ setzt:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta_0} = \sqrt[n-3]{\frac{n+1}{4}} - 1. \tag{7}$$

---

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920.

[2]) Vgl. E. Grüneisens Artikel im „Handbuch der Physik" von H. Geiger und K. Scheel, Bd. X.

[3]) M. Born, l. c. S. 745.

Die auf den absoluten Nullpunkt bezogene Schmelzwärme, oder die Arbeit, welche nötig ist, um die Gitterkonstante δ_0 um $\Delta\delta$ zu vergrößern, berechnen wir aus

$$\varphi(\delta_0 + \Delta\delta) - \varphi(\delta_0) = \left(\frac{d\varphi}{d\delta}\right)_0 \Delta\delta + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varphi}{d\delta^2}\right)_0 (\Delta\delta)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3\varphi}{d\delta^3}\right)_0 (\Delta\delta)^3 + \ldots, \quad (8)$$

indem wir mit dem dritten Gliede abbrechen.

Benutzt man (2), (5) und (4) und setzt man noch $\frac{\Delta\delta}{\delta_0} = \psi$, so erhält man aus (8)

$$\varphi(\delta_0 + \Delta\delta) - \varphi(\delta_0) = \frac{9\,\delta_0^3}{\varkappa}\psi^2\left[1 + \frac{20 - (n+1)(n+2)}{3(n-3)\varkappa}\psi\right]. \quad (9)$$

Um die Schmelzwärme pro Mol zu erhalten, müssen wir noch diesen Ausdruck mit $\frac{N}{2z}$ multiplizieren, wo N die Avogadrosche Zahl ist und z die Anzahl der Atome in der Zelle. Denn die Energie pro Mol ist gleich[1])

$$U = -\frac{N}{2z}\varphi. \quad (10)$$

Berücksichtigt man noch, daß

$$N\delta_0^3 = V_0 z \quad (11)$$

ist, wo V_0 das Molvolumen bedeutet, so erhalten wir endgültig für die Schmelzwärme r_0

$$r_0 = U(\delta_0 + \Delta\delta) - U(\delta_0) = \frac{9}{2}\frac{V_0}{\varkappa}\psi^2\left[1 + \frac{20 - (n+1)(n+2)}{3(n-3)}\psi\right] \quad (12)$$

Zusammen mit den Gleichungen (3) und (7), welche geben

$$\psi = \sqrt[n-3]{\frac{n+1}{4}} - 1; \quad n = -\frac{6\beta}{\varkappa C_v} - 2, \quad (13)$$

erlaubt (12) die Berechnung der Schmelzwärmen aus elastischen und thermoelastischen Konstanten.

Die nach (12) und (13) berechneten Werte (in kcal/Mol) sind in der Fig. 2 durch die gestrichelte Linie verbunden. Die n wurden der Zusammenstellung von Grüneisen entnommen[2]).

Was die experimentellen Werte anbetrifft, so muß beachtet werden, daß in den Tabellen gewöhnlich die Schmelzwärmen beim Schmelzpunkte

[1]) M. Born, l. c. S. 745.
[2]) l. c. S. 29.

angegeben sind. Um die totalen (auf den absoluten Nullpunkt bezogenen) Schmelzwärmen zu erhalten, muß man zu diesen angegebenen Werten noch die Größe

$$\int_0^T (C_p - C_v)\, dT \qquad (14)$$

(T = Schmelztemperatur) addieren. Diese Korrektion beträgt einige Prozente. Sie wurde abgeschätzt, indem durch Annahme des Debyeschen Wertes für C_v das mittlere C_p aus den Landolt-Börnstein-Roth-Scheelschen Tabellen für ein bestimmtes Temperaturintervall entnommen und das so erhaltene mittlere $C_p - C_v$ mit der Größe des Temperaturintervalles multipliziert wurde. Durch Einteilung des gesamten Temperaturintervalles, absoluter Nullpunkt—Schmelztemperatur, in Teilintervalle konnte so die Korrektion ermittelt werden.

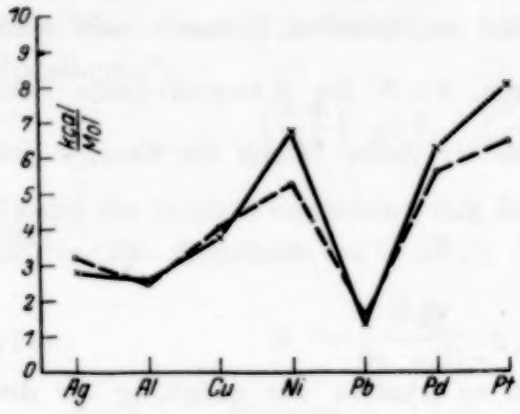


Fig. 2.

Für Al, Cu, Pb, Ag wurde noch die von P. Debye[1]) angegebene Tabelle von $C_p - C_v$ benutzt.

Bei Ni, Pd und Pt dürfte die so ermittelte Korrektion wegen des großen Temperaturintervalles unsicher sein.

Die so erhaltenen totalen Schmelzwärmen in kcal/Mol sind in Fig. 2 durch den dicken Strich verbunden. V_0 und $\varkappa$ wurden dabei ebenfalls den Landolt-Börnstein-Roth-Scheelschen Tabellen entnommen.

Für Al und Pb sind die aus in den Tabellen enthaltenen auf $T = 0$ extrapolierten Dichten berechneten V_0 benutzt worden, für die übrigen Metalle die aus den mittleren Dichten berechneten also sicher etwas zu groß ausgefallen. Wir bemerken noch, daß beim ersten Anblick gemäß (5) die Flüssigkeit beim Schmelzpunkt eine unendlich große Kompressibilität haben mußte. Jedoch bezieht sich (5) auf die Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt, welche durch rein statische Kraftwirkungen bedingt ist. Bei höheren Temperaturen tritt noch der „kinetische" Anteil hinzu, welcher durch die Wärmebewegung, analog wie bei Gasen, zustande kommt.

---

[1]) Ann. d. Phys. **39**, 809, 1912.

Jedoch scheint die hier getroffene Annahme zu der Folgerung zu führen, daß beim absoluten Nullpunkt die Körper nicht im flüssigen Zustand (mindestens im gewöhnlichen Sinne) existieren können.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Annahme gemacht, daß der flüssige Zustand dadurch charakterisiert ist, daß die durch thermische Ausdehnung sich vergrößernde Gitterkonstante denjenigen Wert erreicht, bei welchem die zweite Ableitung der Gitterenergie nach dem Gitterabstand gleich Null wird, mit anderen Worten, wenn die Atomabstände so groß werden, daß der Elastizitätsmodul gleich Null wird.

2. Unter Zugrundelegung dieser Annahme und unter Benutzung der von Grüneisen berechneten Werte für die Exponenten der Abstoßungskräfte werden die Schmelzwärmen von sieben Metallen berechnet und in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten gefunden.

East Pittsburgh, Pa., Research Department Westinghouse Electric and Manufacturing Co., September 1926.

Anmerkung bei der Korrektur. Es sei folgendes bemerkt: die aus (13) berechneten Werte von ψ fallen alle erheblich zu groß aus, was auf ein zu großes n hindeutet. Jedoch ist der Wert von r_0 in gewissen Grenzen von ψ ziemlich wenig abhängig, wegen der (stets negativen und < 1) eckigen Klammer in (12), welche mit abnehmendem ψ anwächst, so daß dieser Umstand das Endresultat nicht stark beeinflußt. Auf die Frage nach der genauen Begründung der nötigen Korrektion zu n, sowie auf die Frage nach dem Koexistenzgebiet der beiden Phasen [1]) soll in einer nächsten Arbeit eingegangen werden.

[1]) Vgl. dazu die Arbeit von Werner Braunbek, ZS. f. Phys. **38**, 549, 1926, welche dem Verfasser erst nach Einsenden dieser Abhandlung zur Kenntnis gelangte.

Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom.

Von **Hans Lessheim** und **Rudolf Samuel** in Breslau.

(Eingegangen am 22. September 1926.)

Da das chemische Verhalten der Elemente eine bestimmte, eindeutig definierte Verteilung der Elektronen der noch nicht abgeschlossenen Bohrschen Untergruppe auf die einzelnen Teiluntergruppen zu fordern scheint, wird zunächst für die kleinen Perioden der Versuch unternommen, auf Grund spektroskopischer Ergebnisse die dem Normalzustande des Atoms entsprechende Konfiguration festzustellen. Obgleich sich im allgemeinen der einzelne Term nicht einer bestimmten Verteilung eindeutig zuordnen läßt, wird mit Hilfe einer neuen Annahme die Zuordnung für den Grundterm — abgesehen von einer prinzipiellen Ausnahme in der Mitte jeder Periode — möglich. Man erhält dann ein System von außerordentlicher Symmetrie, das eine einfache Regel über regelrechte, verkehrte und partiell verkehrte Terme gibt und imstande ist, den Chemismus der Elemente zwanglos zu erklären. Die sinngemäße Übertragung auf die Reihe der Elemente Sc bis Ni führt auch hier zu einem System, das die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzt, die richtigen regelrechten bzw. verkehrten Grundterme liefert und das komplizierte System der Valenzzahlen verständlich macht.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Samuel und Markowicz[1]) versucht, auf Grund chemischer Daten eine Verteilung der Elektronen in den Untergruppen (UG) des Bohr-Stonerschen Systems auf die einzelnen Teiluntergruppen (TUG) für die Elemente Sc bis Ni zu geben. Abgesehen davon, daß eine Aufteilung, die sich allein auf chemische Daten stützt, nicht als voller Beweis gelten kann, befriedigte der Erfolg schon deshalb nicht, weil beim Aufbau der TUG eine gewisse Systematik doch allzusehr in den Hintergrund trat. Es erschien überdies angebracht, nachzuprüfen, ob nicht gewisse Grundvorstellungen über die Klassifikation der Valenzelektronen revidiert werden müßten, zumal da, im Gegensatz etwa zu den seltenen Erden, die Berechnung der Magnetonenzahlen bisher nicht zweifelsfrei gelungen ist. Auf jeden Fall aber schien das chemische Verhalten der Elemente Sc bis Ni darauf hinzudeuten, daß eine Aufteilung der UG in TUG gefordert werden müsse, um das chemische Verhalten aus der Konstitution der Atome ableiten zu können.

Es war daher notwendig, zur Weiterführung der Untersuchung das spektroskopische Verhalten der Elemente heranzuziehen. Das Vorhandensein mehrerer tiefer Terme, die miteinander nicht kombinieren, deutete auf eine Möglichkeit hin, einen komplizierteren Chemismus, wie etwa das Auftreten von mehreren Wertigkeiten damit in Verbindung zu bringen.

[1]) R. Samuel und E. Markowicz, ZS. f. Phys. **38**, 22, 1926.

Man könnte etwa sagen, daß jedem dieser Terme ein anderer Zustand des Atoms mit anderen, für ihn charakteristischen chemischen Eigenschaften entspräche. Es müßte zwischen diesen Zuständen ein thermisches Gleichgewicht herrschen, das die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Wertigkeit bestimmt. Daraus würde folgen, daß die Konfiguration, die zu dem tiefsten Term gehört, beim absoluten Nullpunkt das chemische Verhalten eindeutig bestimmt. Eine andere Möglichkeit ist die, daß man nur den einen stabilsten Grundterm für das chemische Verhalten des Atoms verantwortlich macht und versucht, aus der für ihn charakteristischen Elektronenkonfiguration — vorausgesetzt, daß sie sich eindeutig angeben läßt — nicht nur eine, sondern sämtliche Wertigkeiten abzuleiten. Die Schwierigkeit, daß die übrigen mit dem stabilsten nicht kombinierenden Terme nicht auch chemisch als Grundterme auftreten, ließe sich vielleicht durch die Annahme beheben, daß die Verweilzeit in diesen ihm gewissermaßen benachbarten Zuständen zwar in bezug auf das spektroskopische Verhalten des Atoms relativ groß ist, aber immer noch sehr klein gegen die chemischen Reaktionszeiten. Nach alledem erschien es wünschenswert, eine eindeutige Zuordnung der Grundterme zu je einer bestimmten, eindeutig definierten Elektronenkonfiguration herzustellen. Wir haben bei diesem Versuch bisher den Aufbau der Außenschale sowie die Zwischenschale der Elemente Sc bis Ni betrachtet.

Für die vierte Spalte war bereits bekannt, daß man den $^3P_0$-Term eindeutig einer Elektronenkonfiguration zuordnen kann, bei der beide Elektronen der n_2-UG der n_{21}-TUG angehören. Man hat es wohl im allgemeinen als einen Zufall betrachtet, daß gerade hier der eine Term einer bestimmten Elektronenkonfiguration eindeutig zugeordnet werden konnte. In der dritten Spalte ist, weil überhaupt nur ein Elektron in der n_2-UG vorhanden ist, eine eindeutige Zuordnung der Terme von vornherein gegeben. Befindet sich das Elektron in der n_{21}-TUG, so ergibt die Rechnung einen $^2P_1$-Term, steht es in der n_{22}-TUG, einen $^2P_2$-Term. Bekanntlich ist der $^2P_1$-Term der tiefere. Da aber diese Zuordnung gerade die tiefsten Terme jeweils mit der Elektronenkonfiguration in Verbindung bringt, die man auf Grund der Systematik des Stonerschen Systems ohnehin als die des Normalzustandes vermuten konnte, so lag es nahe, einem möglichen Grunde dieses Zusammentreffens nachzugehen.

Die Verhältnisse in der sechsten und siebenten Spalte, die ähnlich liegen, veranlassen uns, einen wesentlichen Punkt unserer Auffassung vorwegzunehmen. Zwischen dem Anfang der Reihe, in der die n_2-UG

aufgebaut wird, und dem Ende besteht eine gewisse Reziprozität, deren Ausdruck der Paulische Lückensatz[1]) ist. Sie zeigt sich in erster Linie darin, daß eine Vertauschung der Anzahl der besetzten und unbesetzten Stellen in der UG Zahl und Art der Terme nicht ändert und lediglich an die Stelle der „regelrechten" sogenannte „verkehrte" Terme setzt. In der sechsten Spalte läßt sich nur einer einzigen Anordnung der Elektronen ein Term eindeutig zuordnen, nämlich der $^3P_0$-Term der Konfiguration, die aus vier Elektronen in der n_{22}-TUG besteht, während die n_{21}-TUG unbesetzt ist. Wie das Schema der Tabelle 1 zeigt, ist die eindeutige Zuordnung jedes anderen Terms zu einer bestimmten Konfiguration unmöglich. Unter den Termen des verkehrten P-Tripletts ist der $^3P_0$-Term nicht der tiefste, sondern der höchste. Dies führt uns, im Zusammenhang damit, daß sich ähnliche Verhältnisse bei der Gruppe Sc bis Ni wiederholen, zu der Annahme, daß sowohl bei regelrechten, als auch bei verkehrten Termen stets der Term mit der kleinsten inneren Quantenzahl dem Normalzustand des Atoms entspricht. Wir halten das für möglich auf Grund der Überlegungen, die dazu geführt haben, bei atomaren Systemen mit mehr als einem Elektron einen wesentlichen Unterschied zwischen energetischer und dynamischer Stabilität anzunehmen. Führt man diesen Gedanken konsequent durch und nimmt demnach bei den Halogenen den $^2P_1$-Term als Grundterm und die dazugehörige Elektronenkonfiguration der Außenschale

n_{11}	n_{21}	n_{22}	
2	1	4	

als Normalzustand an, so erhält man ein Schema des Aufbaues von so auffallender Symmetrie, daß wir schon in diesem Ergebnis eine Rechtfertigung des vorliegenden Versuches sehen. In der fünften Spalte ist eine eindeutige Zuordnung aus, wie wir glauben, prinzipiellen Gründen überhaupt nicht möglich. Wir kommen sogleich darauf zurück.

Eine solche Rechnung geht nach dem von Hund ausgearbeiteten Verfahren[2]) auf folgende Weise vor sich: Man stellt zunächst einmal (vgl. Tabelle 1) die möglichen Kombinationen von k_1- und k_2-Werten zusammen, sowie die nach dem Paulischen Äquivalenzsatz[3]) möglichen m_1-Werte. Daraus sind die m_2-Werte zu berechnen[4]). Die abgeschlossene

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1926.
[2]) F. Hund, ebenda **33**, 345; **34**, 296, 1925.
[3]) W. Pauli, l. c.
[4]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

Tabelle 1. Termzuordnung für O und S ($k_1 = 4$ mal $^3/_2$).

k_2	m_1	m_2	$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$	
1 1 2 2	$^1/_2$ $-^1/_2$ $^3/_2$ $^1/_2$	0 −1 2 1	2	2	$^1D_2$
	$-^1/_2$	0	1	1	$^3P_2$ $^1D_2$
	$-^3/_2$	−2	0	−1	$^3P_2$
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	0 −1 1 0	0	0	$^1S_0$ $^3P_1$ $^1D_2$
	$-^3/_2$	−2	−1	−2	$^3P_2$
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	0 −1 0 −2	−2	−3	$^3P_2$
1 2 2 2	$^1/_2$ $^3/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	0 2 1 0	2	3	$^3P_2$
	$^3/_2$ $^1/_2$ $-^3/_2$	2 1 −2	1	1	$^3P_2$ $^1D_2$
	$^3/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	2 0 −2	0	0	$^1S_0$ $^3P_1$ $^1D_2$
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	1 0 −2	−1	−1	$^3P_1$ $^1D_2$
	$-^1/_2$ $^3/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	−1 2 1 0	1	2	$^3P_1$
	$^3/_2$ $^1/_2$ $-^3/_2$	2 1 −2	0	0	$^1S_0$ $^3P_1$ $^1D_2$
	$^3/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	2 0 −2	−1	−1	$^3P_1$ $^1D_2$
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	1 0 −2	−2	−2	$^1D_2$
2 2 2 2	$^3/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	2 1 0 −2	0	1	$^3P_0$

n_{11}-UG kann bei diesem Ansatz unberücksichtigt bleiben, weil die Hinzufügung zweier Elektronen mit $k_1 = \frac{1}{2}$ das System der m-Werte nicht ändert.

Jedes einzelne Wertepaar (m_1, m_2) ist dem daneben angegebenen Term zuzuordnen. Wenn bei einem Paar von m-Werten mehrere Terme angegeben sind, so bedeutet das, daß zu jedem dieser Terme ein solches Wertepaar gehört; andererseits ist dieses Wertepaar gerade so oft vertreten, wie die Anzahl der Terme beträgt, denen es zuzuordnen ist. Bei den großen Perioden, wo die Zahl der zu den Werten von $\overline{m}_1$ und $\overline{m}_2$ beitragenden Summanden größer ist und daher die Zahl der entstehenden Wertepaare außerordentlich groß wird, während andererseits die Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden m-Werte selbst sehr klein ist, kann eine so strenge Eindeutigkeit, wie z. B. für den $^3P_0$-Term der Tabelle 1 nicht mehr ausnahmslos gefordert werden. Schon aus rein zufälligen Gründen müssen sich die Wertepaare von geringem Absolutbetrage häufig wiederholen. Ein Kriterium, das jedoch stets erfüllt ist, ist, daß erstens alle Wertepaare, die der Term fordert, durch die betreffende Konfiguration geliefert werden, zweitens, daß mindestens eins der Wertepaare nur von dieser Konfiguration geliefert wird und daß drittens sämtliche Wertepaare entweder von dem zugeordneten Term auch tatsächlich verbraucht werden oder der übrigbleibende Rest — dies tritt bei den hier behandelten Elementen nur für Ti ein — wieder einen oder mehrere vollständige Terme bildet.

So läßt sich zwar nicht allgemein jeder Term einer bestimmten Elektronenkonfiguration zuordnen, jedoch wird bei jedem Element stets

ein und nur ein Term, und zwar der stabilste, auf eine bestimmte, eindeutig definierte Elektronenkonfiguration zurückgeführt. Eine Ausnahme bildet stets das Element, das (N bzw. P) das mittelste der Reihe ist, in der der Ausbau der n_2-UG erfolgt. In Tabellenform ergibt sich also folgendes Bild für die beiden ersten Perioden:

Tabelle 2.

	1_{11}	2_{11}	2_{21}	2_{22}		1_{11} bis 2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{22}	
3 Li	2	1			11 Na	10	1			$^2S_1$
4 Be	2	2	—	—	12 Mg	10	2	—	—	$^1S_0$
5 B	2	2	1	—	13 Al	10	2	1	—	$^2P_1$
6 C	2	2	2	—	14 Si	10	2	2	—	$^3P_0$
7 N	2	2	3		15 P	10	2	3		$^4S_2$
8 O	2	2	—	4	16 S	10	2	—	4	$^3P_0$
9 F	2	2	1	4	17 Cl	10	2	1	4	$^2P_1$
10 Ne	2	2	2	4	18 A	10	2	2	4	$^1S_0$

Der Aufbau der Außenschalen bei den Elementen Cu bis Kr, Ag bis X, Au bis Nt erfolgt entsprechend.

Wir sehen, daß danach der Aufbau der n_2-UG in konsequenter Durchführung des Paulischen Lückensatzes völlig symmetrisch geschieht. Bei den Elementen der zweiten Spalte des periodischen Systems ist die n_{21}-TUG ganz unbesetzt; dem entspricht die Tatsache, daß in der achten Spalte die n_{21}-TUG voll besetzt ist. Umgekehrt ist in der vierten Spalte die n_{21}-TUG voll besetzt, in der sechsten unbesetzt. In der dritten Spalte steht ein Elektron in der n_{21}-TUG, in der fünften fehlt eins. Diese Reziprozität erstreckt sich entsprechend auf die n_{22}-TUG; am Anfang der Periode ist sie unbesetzt, am Ende voll besetzt. Noch anschaulicher wird die Vertauschung der besetzten und unbesetzten Stellen durch die Tabelle 3, in der die vollen Kreise besetzte, die leeren unbesetzte Stellen bedeuten.

Tabelle 3.

Spalte des period. Systems	n_{21}		n_{22}					Grundterme	
II	○	○	○	○	○	○	.....	$^1S_0$	regelrecht
III	●	○	○	○	○	○	.....	$^2P_1$	regelrecht
IV	●	●	○	○	○	○	.....	$^3P_0$	regelrecht
V	●	●	●	○	○	○	.....	$^4S_2$	regelrecht
	○	○	○	●	●	●	.....		
VI	○	○	●	●	●	●	.....	$^3P_0$	verkehrt
VII	○	●	●	●	●	●	.....	$^2P_1$	verkehrt
VIII	●	●	●	●	●	●	.....	$^1S_0$	verkehrt

Tabelle 4. Termzuordnung für N und P ($k_1 = 3$mal $^3/_2$).

k_2	m_1	m_2	$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$				
1 1 2	$^1/_2$ $-^1/_2$ $^3/_2$	0 −1 2	$^3/_2$	1				$^2D_2$
	$^1/_2$	1	$^1/_2$	0		$^2P_1$		$^2D_2$
	$-^1/_2$	0	$-^1/_2$	−1	$^4S_2$	$^2P_1$		$^2D_2$
	$-^3/_2$	−2	$-^3/_2$	−3	$^4S_2$			
1 2 2	$^1/_1$ $^3/_2$ $^1/_2$	0 2 1	$^5/_2$	3				$^2D_3$
	$-^1/_2$	0	$^3/_2$	2			$^2P_2$	$^2D_3$
	$-^3/_2$	−2	$^1/_2$	0		$^2P_1$	$^2D_2$	
	$^1/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	0 1 0	$^1/_2$	1	$^4S_2$		$^2P_2$	$^2D_3$
	$-^3/_2$	−2	$-^1/_2$	−1	$^4S_2$	$^2P_1$	$^2D_2$	
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	0 0 −2	$-^3/_2$	−2			$^2P_2$ $^2D_2$	
	$-^1/_2$ $^3/_2$ $^1/_2$	−1 2 1	$^3/_2$	2			$^2P_2$	$^2D_3$
	$-^1/_2$	0	$^1/_2$	1	$^4S_2$		$^2P_2$	$^2D_3$
	$-^3/_2$	−2	$-^1/_2$	−1	$^4S_2$	$^2P_1$	$^2D_2$	
	$-^1/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	−1 1 0	$-^1/_2$	0			$^2P_2$	$^2D_3$
	$-^3/_2$	−2	$-^3/_2$	−2			$^2P_2$ $^2D_2$	
	$-^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	−1 0 −2	$-^5/_2$	−3				$^2D_3$
2 2 2	$^3/_2$ $^1/_2$ $-^1/_2$	2 1 0	$^3/_2$	3	$^4S_2$			
	$-^3/_2$	−2	$^1/_2$	1	$^4S_2$		$^2P_2$	$^2D_3$
	$^3/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	2 0 −2	$-^1/_2$	0			$^2P_2$	$^2D_3$
	$^1/_2$ $-^1/_2$ $-^3/_2$	1 0 −2	$-^3/_2$	−1				$^2D_3$

In der die Mitte der ganzen Anordnung bildenden fünften Spalte herrscht eine vollkommene Symmetrie, die sich zunächst in dem in Tabelle 4 wiedergegebenen Schema der Termzuordnung widerspiegelt.

Man sieht sofort, daß die Zahlenwerte des Systems der (m_1, m_2)-Werte von oben und unten her symmetrisch sind, die Vorzeichen jedoch umgekehrt. Daraus folgt, daß die Zuordnung genau zum selben Resultat führt, gleichgültig, ob man regelrecht oder verkehrt zuordnet. Eine eindeutige Zuordnung eines stabilsten Terms ist hier in der Mitte der Tabelle 3 überhaupt nicht möglich; indessen läßt sich der Grundterm $^4S_2$ den beiden Elektronenkonfigurationen $k_2 = (1, 1, 2)$ und $k_2 = (2, 2, 2)$, die in dem oben angedeuteten Sinne zueinander reziprok sind, zuordnen. Wir möchten annehmen, daß diese Symmetrie einen tieferen Grund hat, und daß gerade an dieser Stelle im Gegensatz zu allen anderen eine Unterscheidung der Elektronenanordnung (● ●, ● ○ ○ ○) und der dazu reziproken (○ ○, ○ ● ● ●) aus prinzipiellen Gründen nicht möglich ist. Weil sich die beiden Werte von k_2 um eine Einheit, die maximalen Besetzungszahlen also um zwei unterscheiden, bleibt dann in der Mitte gerade die eine zu sich selbst reziproke symmetrische Konfiguration übrig. Da der Übergang von einer Konfiguration zu der reziproken den Vorzeichenwechsel der m-Werte und dieser den Übergang vom regelrechten zum verkehrten Term bedeutet, so wird dadurch das Auftreten verkehrter

Tabelle 5.

Regelrecht			Verkehrt		Regelrecht			Verkehrt	
$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$		$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$	$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$		$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$
2	3		2	3	3/2	3		3/2	3
1	2	$^3P_2$	1	1	1/2	1	$^4S_2$	1/2	1
0	1		0	−1	−1/2	−1		−1/2	−1
−1	−1		−1	−2	−3/2	−3		−3/2	−3
−2	−3		−2	−3					

Multipletts am Ende der Periode verursacht. Bei der in der Mitte stehenden symmetrischen Konfiguration verliert die Unterscheidung ihren Sinn. Damit hängt auch die Tatsache zusammen, daß die symmetrische Konfiguration stets einen einfachen Grundterm liefert.

In Tabelle 5 ist als Beispiel das Zuordnungsschema für einen $^3P_2$-Term, und zwar links für regelrechte, rechts für verkehrte Zuordnung gegeben. Die beiden Zuordnungen gehen durch Vertauschung der Vorzeichen ineinander über. Dagegen zeigt das Schema für den $^4S_2$-Term die Identität der regelrechten und verkehrten Zuordnung.

Hier scheint uns der Grund für das Auftreten verkehrter Terme zu liegen. Im Zusammenhang damit, daß sie an den Stellen der Perioden auftreten, an denen die Symmetrie durch Besetzungslücken erreicht wird, sehen wir ihr wesentlichstes Charakteristikum darin, daß bei ihnen die Komponenten mit größeren j vom Normalzustand aus nach der langwelligeren Seite hin angeordnet sind.

Ein Mittel zur Prüfung der hier skizzierten Anschauung bildete für uns die Gruppe der Elemente Sc bis Ni. Wenn man dabei von vornherein die von Hund gefundene Anomalie des Cr berücksichtigt und zunächst an Stelle von Cu, bei dem das Verhältnis der Bindungsfestigkeiten der 3_3- und 4_1-Untergruppe von neuem umspringt, ein fingiertes Element 29* einfügt, ergibt sich ein Aufbau, wie er in Tabelle 6 dargestellt ist.

Tabelle 6.

	1_{11} bis 3_{22}	3_{32}	3_{33}	4_{11}	
21 Sc . . .	18	1	—	2	$^2D_2$
22 Ti . . .	18	2	—	2	$^3F_2$
23 V . . .	18	3	—	2	$^4F_2$
24 Cr . . .	18	5		1	$^7S_3$
25 Mn . . .	18	5		2	$^6S_3$
26 Fe . . .	18	—	6	2	$^5D_0$
27 Co . . .	18	1	6	2	$^4F_2$
28 Ni . . .	18	2	6	2	$^3F_2$
29* . . .	18	3	6	2	$[^2D_2]$
30 Zn . . .	18	4	6	2	$^1S_0$

In der Tat ergibt die Rechnung, daß den in der Tabelle 6 geforderten Elektronenkonfigurationen Terme eindeutig zugeordnet werden können, und zwar die in der letzten Spalte angegebenen[1]). Diese Terme sind auch empirisch als die Grundterme der betreffenden Spektren bekannt. Dabei tritt wieder die schon oben bemerkte Eigenschaft der verkehrten Terme auf, daß die Konfiguration mit kleinster Energie nicht die stabilste ist. Es wird also durch den Versuch der eindeutigen Zuordnung von Grundtermen zu bestimmten Elektronenanordnungen ein Schema für den Aufbau auch dieser Elemente hervorgehoben, das alle wesentlichen Züge des für die kleinen Perioden angegebenen besitzt. Der Aufbau erfolgt wieder so, daß vom Anfang der Reihe her bei unbesetzter TUG mit größerem k_2 die mit kleinerem k_2 sukzessive ergänzt wird, und unter Vertauschung von besetzten und unbesetzten Stellen vom Ende der Reihe her bei voll besetzter zweiter TUG die erste abgebaut wird. Die Symmetriestelle, der man nicht eine, sondern zwei zueinander reziproke Konfigurationen zuordnen kann, liegt bei Mn. Die Anomalie bei Cr, das eigentlich die Anordnung

	1_1 bis 3_2	3_{32}	3_{33}	4_{11}	4_2
Cr . . .	18	4	—	2	—

haben müßte, ist darauf zurückzuführen, daß die Bindungsfestigkeit des zweiten 4_1-Elektrons zwar noch größer als die des dritten 3_3-Elektrons, aber kleiner als die des vierten ist. Dieses „Umspringen" der Bindungsfestigkeit ist ein Umstand, mit dem man natürlich beim Aufbau von Außenschalen nicht zu rechnen braucht, der aber für den Aufbau von Zwischenschalen charakteristisch ist und unser Schema nicht mehr als andere tangiert. Dadurch wird aber auch beim Cr die gleiche symmetrische Konfiguration in der Zwischenschale hergestellt, die dem Mn eigentümlich ist. Das bedingt eine gewisse Verwandtschaft zwischen diesen beiden Elementen, die sich in einem ähnlichen spektroskopischen Verhalten äußert. Es treten auch bei beiden symmetrischen Konfigurationen der Zwischenschale regelrechte und verkehrte Terme auf[2]).

[1]) Bei Ti und dem symmetrisch dazu gebauten Ni läßt sich der gleichen Anordnung auch noch der Term $^3P_0$ eindeutig zuordnen; er ist jedoch empirisch als sehr viel höher liegend festgestellt. Bei V, dessen $^4F_{\frac{3}{2}}$-Term besonders einfach zusammengesetzt ist, kommen die erforderlichen Paare von m-Werten zufällig mehrfach vor; dieser Umstand ist indessen unerheblich.

[2]) Bei Fe, Co und Ni ergibt sich übrigens zwangsläufig die Konfiguration, die Bose (ZS. f. Phys. **35**, 213, 1926) zur Deutung ihres Paramagnetismus fordert. Wir kommen später darauf zurück.

Wir haben noch nachzuprüfen, ob das hier aufgestellte Schema mit den chemischen Tatsachen verträglich ist. Wir können uns hierbei verhältnismäßig kurz fassen, weil das chemische Material bereits in der großen Arbeit von Grimm und Sommerfeld[1]) und für die Elemente Sc bis Ni in der eingangs erwähnten Arbeit von Samuel und Markowicz zusammengestellt ist.

Als wesentlichste Äußerung des Chemismus der Elemente betrachten wir ihre verschiedenen Wertigkeiten. Allerdings muß dabei gesagt werden, daß das Auftreten der Valenzzahlen nicht immer gleich zu bewerten ist. Hervorzuheben sind solche Wertigkeiten, die wohl definiert sind, und die im allgemeinen bei dem betreffenden Element häufiger auftreten, wobei naturgemäß Verbindungen, wie etwa die Oxyde und Halogenide, in den Vordergrund der Betrachtung rücken. Wir berücksichtigen nicht die Koordinationszahlen der Komplexverbindungen und machen auch nicht den Unterschied zwischen Verbindungen, bei denen die Elektronen der Metalle ganz aus dem Atomverband herausgelöst, und solchen, wo sie nur beansprucht werden. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten scheint uns nur ein quantitativer und nicht ein qualitativer Unterschied zu bestehen, den wir hier nicht untersuchen, weil es uns vorerst nur darauf ankommt, festzustellen, welche Elektronen überhaupt beim Eingehen von chemischen Verbindungen beteiligt sind.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich Tabelle 7 als Schema der Hauptwertigkeiten. Wir haben darin die auf H bezogenen negativen Wertigkeiten nicht mit verzeichnet. In dieser Hinsicht tritt unser Schema in keinen Gegensatz zu dem, das die konsequente Durchführung der Stonerschen Gedankengänge ergibt. Auch in unserem Schema fehlen den 1 bis 4 Stellen vor dem Edelgas stehenden Elementen

Tabelle 7.

	1_{11}	2_{11}	2_{21} 2_{22}	Positive Valenzzahlen		1_{11} bis 2_{22}	3_{11}	3_{21} 3_{22}	Positive Valenzzahlen
3 Li . .	2	1		1	11 Na .	10	1		1
4 Be .	2	2		2	12 Mg .	10	2		2
5 B . .	2	2	1 —	3	13 Al .	10	2	1 —	3
6 C . .	2	2	2 —	2 4	14 Si .	10	2	2 —	2 4
7 N . .	2	2	3	3 5	15 P . .	10	2	3	3 5
8 O . .	2	2	— 4	2 4	16 S . .	10	2	— 4	2 4 6
9 F . .	2	2	1 4	keine	17 Cl .	10	2	1 4	1 3 5 7
10 Ne .	2	2	2 4		18 A . .	10	2	2 4	

[1]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

1 bis 4 Elektronen zur Herstellung der vollen Ne- oder A-Konfiguration, womit das Auftreten der negativen Valenzzahlen, z. B. in der zweiten Periode — 1 bei Cl, — 2 bei S, — 3 bei P, — 4 bei Si, im Zusammenhang steht. Wir können hier auf die Erörterungen der erwähnten Autoren verweisen. An der Deutung des chemischen Materials wird dadurch nichts Wesentliches geändert[1]), daß die zur Ergänzung aufgenommenen Elektronen bei uns in Plätze eingelagert werden, die durch andere Werte der Quantenzahl k_2 bestimmt sind.

Die Konfiguration der ersten vier Elemente jeder Periode bleibt dieselbe wie im Stonerschen System. Über sie ist daher gleichfalls nichts Neues hinzuzufügen. Die Bedeutung der auf Elektronenabgabe (oder „-beanspruchung") beruhenden positiven Wertigkeiten geht aus dem Schema der Tabelle 7 klar hervor.

Mit dem fünften Element jeder Periode beginnen jedoch die Abweichnngen unseres Schemas von dem Stoners. Wir betrachten zunächst die Elemente O bzw. S, die direkt hinter der Symmetriestelle liegen. Bei ihnen leistet unser Schema die gleichen Dienste wie das bisherige. Die 4-Wertigkeit des Sauerstoffs dürfen wir heute als gesichert ansehen. Ihr Auftreten findet seine Erklärung in der voll aufgefüllten 2_{22}-TUG. Die seltener vorkommende positive 2-Wertigkeit muß wohl durch die beiden 2_{11}-Elektronen erklärt werden. Es ist kein Fall bekannt, der zu der Annahme zwingt, daß Elektronen aus einer voll aufgefüllten TUG abgespalten werden. Doch sprechen manche Gründe dafür, daß die Restkonfiguration des O^{++} sich zu der des neutralen C umgruppiert. Für Schwefel gilt im allgemeinen das gleiche. Bei ihm rührt die 6-wertige Stufe, die bei O nicht bekannt ist, von der Mitwirkung sämtlicher Elektronen mit $n = 3$ her.

In einen wirklichen Gegensatz zum Stonerschen Schema muß uns erstmalig der Chemismus des Chlors führen. Die Valenzzahlen 7, 5 und 3 des Cl wurden auch früher leicht gedeutet. Die 7-Wertigkeit bedeutet bei unserem Schema gleichfalls die Beteiligung aller Elektronen mit $n = 3$, die 5-Wertigkeit die aller mit $k_1 = {}^3/_2$. In der 3-Wertigkeit erblicken wir ein Zusammenwirken der Elektronen 3_{11} und 3_{21}. Das mag etwas gezwungener erscheinen, als nach der früheren Vorstellung,

[1]) Die aus den Arbeiten von Stock und seinen Schülern über die Borwasserstoffe geschlossene 4-Wertigkeit des Bors ist vielleicht doch noch nicht ganz geklärt. Falls aber die Chemie daran festhalten muß, könnte man in unserem Schema vielleicht an die Auffüllung der 2_{22}-TUG denken.

die die Beteiligung der drei Elektronen annahm, die in der TUG 3_{22} saßen. Doch haben wir Gründe, besonders infolge von Rückschlüssen aus der Gruppe Sc bis Ni, die wir weiter unten behandeln, anzunehmen, daß unter Überspringen der Symmetriestelle die letzte davor liegende Konfiguration (also hier die des neutralen Si) besonders häufig angestrebt wird. Wir nehmen daher wie beim 2-wertigen O auch beim 3-wertigen Cl eine Umgruppierung der Restkonfiguration in diesem Sinne an. Es bleibt noch das 1-wertige Cl zu deuten, sowie das 4-wertige Cl, das gleichfalls gelegentlich (ClO_2) auftritt. Das 1-wertige Cl mußte nach Stoner bedeuten, daß von den drei Elektronen der 3_{22}-TUG ein einzelnes beteiligt war. Das würde jedoch ein Ausnahmefall sein. Abgesehen von der sich aus prinzipiellen Gründen anders verhaltenden Symmetriestelle zeigen im Gegenteil alle anorganischen Verbindungen dieser Elemente das Bestreben, sämtliche Elektronen der betreffenden TUG zugleich abzugeben. Wir kommen hierauf nach Besprechung der Elemente N und P noch zurück. Nach dem Stonerschen Schema wäre die Deutung des Auftretens des 4-wertigen Cl nur möglich unter Annahme der nachträglichen Aufspaltung einer bereits abgeschlossenen TUG. In unserem Schema ergeben sich die Valenzzahlen 1 und 4 zwangsmäßig durch die Besetzungszahlen der 3_{21}- und 3_{22}-TUG. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das 3_{21}-Elektron das zuletzt gebundene, seine Ablösung unter Beibehaltung der vollen 3_{22}-TUG also nur eine Folge unseres Aufbauschemas ist. Wir glauben ganz allgemein, daß eine voll aufgefüllte TUG, ähnlich wie wir es von der Termberechnung her wissen, auch in chemischer Hinsicht weniger in Erscheinung tritt, als eine nicht voll besetzte oder eine symmetrische Konfiguration. Wir halten es für bedeutend wahrscheinlicher, daß die beiden vollen TUG 2_{11} und 2_{22} bei unbesetzter 2_{21} beim O chemisch gleichberechtigt sind und jede zu einer Wertigkeit Anlaß gibt, als daß etwa die 2-Wertigkeit durch eine neue Aufspaltung der 2_{22}-TUG hervorgerufen wird. Eine Stütze erfährt diese Ansicht, daß bei noch nicht voll aufgefüllter n_{21}-TUG die n_{11}-UG im ganzen herausgelöst werden kann, durch das neuerdings von Stock festgestellte Auftreten von Cl_2O_6. 6-wertiges Cl läßt sich nach unserem Schema durch Zusammenwirken der 3_{22}-TUG mit der 3_{11}-UG leicht erklären, während es nach dem strengen Stonerschen Schema nur schwer verständlich ist. Zum mindesten läßt sich dieser Gedanke, der auch mit dem ganzen Prinzip des nachträglichen Einbaues der n_{21}-Elektronen gut übereinstimmt, sowohl hier wie später zwanglos durchführen und bietet eine einfache Möglichkeit zur Ableitung des chemischen Tatsachenmaterials.

Die Elemente N und P nehmen in unserem Schema eine Sonderstellung ein, da sie die symmetrische Konfiguration besitzen, die oben ausführlich diskutiert wurde. Es ist von vornherein anzunehmen, daß sich das im chemischen Verhalten der Elemente bemerkbar machen wird. Wir haben beiden Elementen die Valenzzahlen 3 und 5 zugeordnet. Dies sind die beiden wohl definierten und stabilen Stufen, und aus dem Schema ist ersichtlich, daß dabei alle Außenelektronen der UG mit $k_1 = {}^3/_2$ bzw. der beiden UG mit $k_1 = {}^3/_2$ und $k_1 = {}^1/_2$ beteiligt sein müssen. Die Gleichwertigkeit der drei Elektronen mit $k_1 = {}^3/_2$ erklärt auch das früher schwer verständliche Fehlen einer ausgesprochenen Hauptwertigkeit mit der Valenzzahl 1. Würde das eine Elektron der n_2-UG in der n_{22}-TUG eine Sonderstellung einnehmen, so würde man erwarten [1]), daß es zu einer Hauptwertigkeit Anlaß geben sollte. Ferner zeichnen sich diese Elemente durch eine auffällige Besonderheit aus. Die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5) zeigt, daß neben den Hauptwertigkeiten auch alle anderen Stufen vorkommen. Die drei „symmetrischen" Elektronen des N scheinen also alle einzeln ablösbar zu sein. Das scheint uns bemerkenswert, und die Besonderheit der Valenzzahlen des Stickstoffs dürfte mit seiner Ausnahmestellung in unserem System zusammenhängen. Bei Phosphor liegen die Dinge ähnlich, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt. Es ist bekannt, daß auch innerhalb der Reihen homologer Elemente mit gleichen Konfigurationen der Außenelektronen bei zunehmendem Atomgewicht und zunehmender Kompliziertheit des Atomrumpfes charakteristische Unterschiede auftreten. Die Ähnlichkeit unter den Elementen der fünften Hauptgruppe des periodischen Systems (N, P, As, Sb, Bi) ist aber geringer als in irgend einer anderen Reihe von Elementen, die wir heute als homolog ansehen. Das hat zur Folge, daß beim Phosphor neben den ausgeprägten Wertigkeitsstufen 3 und 5 nur noch Andeutungen der schwächeren Wertigkeiten, die wir beim Stickstoff fanden, auftreten. Es handelt sich dabei um eine Reihe von Verbindungen, die ohne Zweifel als chemische Individuen gewertet werden müssen. Wir nennen an dieser Stelle von den Halogenverbindungen Phosphorjodür P_2J_4. Dieses entsteht auf dieselbe Weise, wie die Tri- und Pentahalogenide, und zwar dann, wenn Phosphor im Überschuß vorhanden ist. Ebenso nennen wir von den Sulfiden des Phosphors P_4S_3 und P_4S_7. Ihre Struktur ist noch recht unklar; vermutlich muß in ihnen der Schwefel wegen der Möglichkeit

[1]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, l. c. S. 47.

der Abscheidung von H_2S als zweiwertig angenommen werden. Phosphortetroxyd P_2O_4 wird (im Gegensatz zu N_2O_4) nicht als das Anhydrid einer besonderen Säure aufzufassen sein. Zwischen ihm und der Unterphosphorsäure besteht kein genetischer Zusammenhang; es dürfte sich daher um eine Mischung aus P_2O_3 und P_2O_5 handeln. Immerhin ist bemerkenswert, daß Phosphortetroxyd dem tetragonalen System angehörende Kristalle liefert. Die Konstitution aller hier erwähnten Verbindungen ist noch mehr oder minder unsicher, so daß wir uns darauf beschränken, die Bruttoformeln an Stelle der Strukturformeln anzuführen, ohne von einer schon erwiesenen 1-, 2- oder 4-Wertigkeit des P zu sprechen. Das Auftreten der 4-wertigen Stufe wird allerdings durch die Unterphosphorsäure $OP(OH)_2$ sehr wahrscheinlich gemacht. Jedenfalls kann man als sicher annehmen, daß man bei der Deutung des Chemismus dieses Elements mit den Hauptwertigkeiten 3 und 5 nicht auskommt. Die Abweichungen von der Regelmäßigkeit in der Konstitution der Verbindungen der anderen Elemente der kleinen Perioden sind so erheblich, daß man darin, ebenso wie bei N, mit gutem Grunde die Besonderheiten erblicken kann, die man von vornherein vermuten muß, wenn man ihnen an Hand unseres Schemas eine Sonderstellung zuschreibt.

Der eigenartige Chemismus von N und P dürfte, wie schon angedeutet, darin zu suchen sein, daß die drei Elektronen der symmetrischen Konfiguration einzeln ablösbar sind. Daß das eine starke Abweichung von dem sonst üblichen Verhalten bedeutet, erhellt, wenn man das System der Valenzzahlen der anderen Elemente damit vergleicht. In der Arbeit von Samuel und Markowicz war darauf hingewiesen, daß anscheinend je zwei Elektronen in besonderer Weise miteinander gekoppelt sind. In den beiden kleinen Perioden wird diese Regel identisch mit der anderen, daß die Atome bei dem Eingehen chemischer Verbindungen die Elektronen einer TUG nur zugleich abgeben. Stabile Verbindungen werden im allgemeinen dann erreicht, wenn die Restkonfiguration nur aus abgeschlossenen TUG besteht. Das ergibt sowohl die von Element zu Element abwechselnde Geradzahligkeit und Ungeradzahligkeit der Hauptwertigkeiten, wie auch die konstante Differenz von zwei Stellen zwischen denen des gleichen Elements[1]). Bei den Elementen N und P fügen sich nur die Hauptwertigkeiten 3 und 5 diesem Satze ein. Das Auftreten der anderen Stufen, zumal da sie, wenigstens teilweise, auch zu

[1]) Wir haben dabei lediglich den 3-wertigen Kohlenstoff, wie er in bestimmten organischen Verbindungen auftritt (Triphenylmethyl), aus besonderen Gründen nicht berücksichtigt.

Tabelle 8.

	1_{11} bis 3_{22}	3_{32} 3_{33}	4_{11}	Positive Valenzzahlen
21 Sc	18	1 —	2	2? **3**
22 Ti	18	2 —	2	2 **3** **4**
23 V	18	3 —	2	2 3 4 **5**
24 Cr	18	5	1	2 **3** **6**
25 Mn	18	5	2	**2** 3 4 6 **7**
26 Fe	18	— 6	2	2 **3** 6
27 Co	18	1 6	2	**2** 3
28 Ni	18	2 6	2	**2** 4

einigermaßen stabilen Verbindungen führen, tritt zu dem Verhalten aller übrigen Elemente in einen deutlichen Gegensatz. Der obige Satz erfährt hierdurch noch eine gewisse Ergänzung. Es zeigt sich, daß kein Atom die Konfiguration der Symmetriestelle anstrebt.

Es erhebt sich die Frage, ob unser Schema auch über den Chemismus der Elemente Sc bis Ni Rechenschaft ablegt, und zwar ohne Abänderung der leitenden Gedanken, die die Diskussion der Elemente der kleinen Perioden ergeben hat. In Tabelle 8 ist das Schema der Elektronenanordnung mit dem der Valenzzahlen vereinigt. Während die in der schon mehrfach zitierten Arbeit von Samuel und Markowicz angegebene Elektronenkonfiguration nicht beibehalten werden kann, können die dort aus dem chemischen Material gefolgerten Grundgedanken aufrecht erhalten werden und erfahren nur eine, zum Teil nicht einmal sehr abweichende Deutung. Aus der großen Ähnlichkeit des Systems der Valenzzahlen und des Ganges der magnetischen Werte der Ionen war gefolgert worden, daß bei Fe erstmalig eine der beiden TUG abgeschlossen sei. An die Stelle der 3_{32}-TUG tritt nun die 3_{33}-TUG. Gegenüber Bose[1]) war eingewandt worden, daß der komplizierte Chemismus der Elemente Sc bis Mn sich nicht durch eine monoton ansteigende Reihe von Besetzungsziffern erklären lasse. Jetzt wird diese Reihe bei Cr und Mn durch die symmetrische Konfiguration unterbrochen. Gerade bei diesen Elementen beginnen aber die Unregelmäßigkeiten im chemischen Verhalten, und aus diesem Grunde war in jener Arbeit durchaus die Möglichkeit offen gelassen worden (im Zusammenhang damit, daß von Cr ab keine Nitride mehr gebildet werden), daß die dort geforderte Unterteilung der 3_3-UG erst bei Cr beginnt. So ergibt sich eine Dreiteilung; es gehören eng zusammen die Elemente Sc, Ti und V, dann die „symmetrischen" Cr

[1]) l. c.

und Mn, und schließlich die drei letzten, bei denen die 3_{33}-TUG voll aufgefüllt ist. Nur in der Reihe der 3-wertigen Oxydationsstufe gehört Fe enger zum Mn als zum Co (vgl. Halogensalze, Metallsulfatschwefelsäuren u. a.), da bei Fe^{3+} diese Voraussetzung der voll aufgefüllten 3_{33}-TUG nicht mehr erfüllt sein kann. Im übrigen spiegeln sich diese Verhältnisse gut in der Reihe der 2-wertigen Elemente wider. Diese sind instabil bis zum V, stabil bei Cr und noch ausgesprochener beim Mn. Fe^{2+} ist wieder nicht so beständig, und bei ihm beginnt ein neuer Anstieg in der Stabilitätskurve. Die Beständigkeit steigt vom Fe zum Co und Ni mit wachsender Auffüllung der noch unbesetzten TUG, d. h. mit steigender Annäherung an den Typus der alkalischen Erden. Erst beim Zn wird dieser wieder erreicht; hier sind beide TUG aufgefüllt, und 2 ist die einzig vorhandene Valenzzahl.

Wir fassen zunächst die Elemente Sc, Ti und V zusammen. Von 2 an bis zur Maximalwertigkeit, die die Edelgaskonfiguration herstellt, sind alle Valenzzahlen vollständig vorhanden. Wird V^{3+} oxydiert, so geht es langsam und stetig über V^{4+} in V^{5+} über, ebenso umgekehrt V^{5+} durch Reduktion langsam und stetig über V^{4+} in V^{3+}. Wir entnehmen daraus, daß die „Zwischenschalen"-Elektronen der 3_{32}-TUG bei diesen Elementen, bei denen sie noch nicht durch die 3_{33}-TUG abgeschirmt sind, einzeln ablösbar sind. Zusammen mit dem, was über die zweiwertigen Elemente gesagt wurde, ist der Chemismus dieser Gruppe damit eindeutig und zwanglos geklärt.

Cr und Mn besitzen infolge der Anomalie des Cr beide die symmetrische Konfiguration von fünf Elektronen in der 3_3-UG. Jedoch zeigt die 2-Wertigkeit des Cr, daß der energetische Unterschied zwischen der zweiten 4_1- und der fünften 3_2-„Bahn" bei Cr nur gering sein kann. Die Wertigkeiten Cr^{6+} und Mn^{7+} bedürfen keiner Erklärung. Wir haben bereits oben erwähnt, daß das chemische Verhalten der hier betrachteten Elemente den Eindruck erweckt, als ob sie, unter Umwandlung und Überspringung der symmetrischen Konfiguration, ganz bestimmte andere Anordnungen anstreben, vornehmlich die letzte, gerade vor der Symmetriestelle stehende. Wir möchten annehmen, daß die vier starken Wertigkeiten Cr^{3+}, Mn^{2+} und Mn^{4+}, sowie Fe^{3+} eine Umwandlung der betreffenden Konfiguration in die des V bedeuten, und zwar Cr^{3+} und Mn^{4+} in die des V^{2+}, Mn^{2+} und Fe^{3+} (deren magnetische Werte zusammenfallen) in die des neutralen V[1]). Dafür sprechen eine Anzahl von

[1]) Die mangelhafte Stabilität des V^{2+} selbst spricht infolge der veränderten Kraftfeldes nicht dagegen.

chemischen Tatsachen. Wir erwähnen nur, daß Mn^{4+} bei der Reduktion ohne Übergang in Mn^{3+} sofort in Mn^{2+} übergeht. Das läßt darauf schließen, daß die beiden hinzutretenden Elektronen gleichzeitig als 4_{11}-Elektronen gebunden werden. So wird dadurch für Mn^{2+} eine Konfiguration (3, 0, 2) festgelegt, für Mn^{4+} aber (3, 0, 0). Andererseits zeigt die Anomalie des Cr, daß die Konfiguration (4, 0, 0) sehr unbeständig zu sein scheint. Demzufolge ist Mn^{3+} außerordentlich instabil. Die 2-wertigen Cr-Verbindungen sind teils instabil, teils stabil. Es scheint uns plausibel, daß sich in den stabilen Fällen die Anordnung des neutralen Ti herstellt. Aus alledem geht hervor, daß der Chemismus von Cr und Mn sich zwanglos aus der besonderen symmetrischen Anordnung ihrer 3_3-UG ableiten läßt, wenn man diese und die entprechende, dem Cr eigentlich zukommende, als instabil, die davorliegenden des V und V^{2+} als besonders stabil ansieht [1]).

Besonders gut stimmt das Verhalten der drei letzten Elemente Fe, Co und Ni mit unserem Schema überein. Für sie ist in erster Linie wichtig, daß von Fe ab die 3_{33}-TUG voll aufgefüllt ist. Nur noch bei dem leichtesten der drei Atome sind diese sechs Elektronen ablösbar [2]) und führen zu den instabilen Verbindungen des 6-wertigen Fe. Der ganze Typus wird dem der Erdalkalien ähnlicher. Daher die auffällige Unstetigkeit in der Reihe der Maximalwertigkeiten, die sich auch im magnetischen Verhalten widerspiegelt. Auch schon bei Ti, V, Cr und Mn werden die Verbindungen der Maximalwertigkeiten von Element zu Element instabiler (vgl. die Säuren), in demselben Maße, wie sich die Zwischenschale mit Elektronen anfüllt. Durch die volle 3_{33}-TUG wird die Edelgaskonfiguration in verstärktem Maße vorgetäuscht. Daher kommt es, daß von Fe ab die eigentlichen Maximalwertigkeiten, die der Ablösung sämtlicher 3_3- und 4_1-Elektronen entsprechen, nicht mehr auf-

---

[1]) Daß Mn^{5+} bisher nicht gefunden und Cr^{5+} (Cr_2O_5, $CrOCl_3$) noch nicht gesichert, also jedenfalls instabil ist, zeigt, daß bei diesen Elementen stabile Verbindungen unter Ablösung der 5 Elektronen der Zwischenschale und Beibehaltung der unveränderten 4_1-UG nicht gebildet werden können. Auch sprechen das Verhalten des Mangans bei seiner Umwandlung von Mn^{4+} in Mn^{2+} und das Fehlen der Valenzzahl 3 bei Ni gegen eine Konfiguration der Cr^{5+}, bei der ein einzelnes Elektron in der 4_1-UG stehen bleibt. Daher möchten wir Cr^{5+} nicht auf die Konfiguration des K, sondern auf die des Ti^{3+} zurückführen, bei der das übrig gebliebene Elektron in der 3_{32}-TUG steht. Anscheinend gelten für Mn^{6+} entsprechende Überlegungen.

[2]) Es sei an dieser Stelle hinzugefügt, daß die Verhältnisse bei den entsprechenden Elementen der anderen großen Perioden etwas anders, aber prinzipiell sehr ähnlich liegen. Eine Notiz hierüber ist in Vorbereitung.

treten. Wie schon oben erwähnt, steht das Verhalten der 2-wertigen Stufen damit in voller Übereinstimmung. Das gleiche gilt von den Wertigkeiten 3 des Co und 4 des Ni, die auf dem Zusammenwirken der 4_{11}- und 3_{32}-Elektronen beruhen. Wir können also sagen, daß auch bei den Elementen Sc bis Ni die Ableitung ihres verwickelteren Chemismus aus unserem Schema in verhältnismäßig einfacher Weise gelingt, und zwar mit Überlegungen, die den bei den kleinen Periodon angewandten ganz ähnlich und nur so weit modifiziert sind (Einzelablösung der 3_{32}-Elektronen bei Sc, Ti und V), wie es der besondere Charakter dieser Elemente erfordert, bei denen eine „Zwischenschale" aufgebaut wird. An die Stelle der Koppelung von je zwei Elektronen tritt das Bestreben, voll aufgefüllte TUG zu bilden. Dabei wird die Konfiguration der Symmetriestelle vermieden, die des letzten Elements vor ihr, sowie die nächst einfachere des V^{2+} bevorzugt. Die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Elemente der kleinen Perioden liegt auf der Hand.

So fügt sich auch der Chemismus der Elemente unserem Aufbauschema ein. Wir glauben damit eine Möglichkeit gefunden zu haben, eine Anzahl von noch ungeklärten Punkten einheitlich darzustellen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 18. Sept. 1926.

Der Kristall als homogenes Polyeder und die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Kristalle zu den einzelnen Gruppen der geometrischen Kristallographie.

Von **J. Beckenkamp** in Würzburg.

(Eingegangen am 18. Oktober 1926.)

I. Symmetrieelemente und Symmetrieklassen.

Schon Haüy versuchte eine Einteilung der nach seinen Gesetzen der Dekreszenz möglichen Kristallarten. „Die gleiche Art der Dekreszenz muß sich in allen Teilen wiederfinden, welche man miteinander vertauschen kann"; er nennt dies „loi de symétrie".

Eine mathematisch scharfe Definition des Begriffes Symmetrie gab jedoch erst Hessel mit Hilfe des von ihm aufgestellten Prinzips der deckbaren (von ihm ebenbildlich genannten) und der spiegelbildlichen (von ihm gegenbildlich genannten) Gleichheit. Er fand, daß unter den Kristallen 32 durch ihre Symmetrie verschiedene Abteilungen, jetzt allgemein Klassen genannt, möglich sind.

Man lege auf eine Fläche oder eine Gruppe von Flächen, die nicht notwendig unmittelbar nebeneinander zu liegen brauchen, bei einem ideal ausgebildeten Kristall (dessen Flächen alle den gleichen senkrechten Abstand von einem gemeinsamen Mittelpunkt haben) mit der Fläche bzw. mit der Flächengruppe kongruente Papierscheiben derart auf, daß die Ränder des Papiers und die der Fläche bzw. Flächengruppe des Polyeders zusammenfallen.

a) Kann man durch Drehung um einen Winkel ω um eine bestimmte, durch den Mittelpunkt des Polyeders gehende Achse die Papierfläche nach und nach zur Deckung mit sämtlichen Flächen bzw. Flächengruppen des Polyeders bringen und kehrt die Papierfläche nach ν solcher Drehungen ω wieder zu ihrer Anfangslage zurück, so nennt man jene Achse eine ν-zählige Deckachse oder nach Liebisch und anderen Autoren eine ν-zählige Achse erster Art; Rinne nennt diese Art der Anordnung der Flächen einen „gyrischen Rhythmus" (ὁ γῦρος, die Rundung), Bravais und P. Curie bezeichnen eine solche mit dem Symbol L^{ν}. Die Zahl ν gibt also an, wieviel solcher gleichwertigen Flächenelemente um die betreffende Deckachse herum vorhanden sind.

Kehrt die Papierscheibe nach ν Einzeldrehungen um den Winkel ω nach einer Gesamtdrehung von 360^0 wieder in ihre Anfangslage zurück, so ist $\nu = \frac{360}{\omega}$.

b) Kann man die Hälfte der Flächen eines Polyeders durch Spiegelung an einer durch den Mittelpunkt desselben gehenden Ebene mit der anderen Hälfte zur Deckung bringen, so heißt diese Ebene Spiegelebene, die Deckoperation Spiegelung oder auch direkte Spiegelung an einer Ebene.

c) Erhält man Spiegelung nach einer Ebene erst bei Drehung um eine zu der Spiegelebene senkrechte Achse um ω^0, oder Deckung durch eine Drehung um ω^0 um eine Achse erst nach nachheriger oder vorheriger Spiegelung an einer zur Achse senkrechten Ebene, so nennt man diese Deckoperation indirekte oder alternierende Spiegelung, oder auch Drehspiegelung oder Spiegeldrehung oder nach Hessel Gerenstellung. Liebisch nennt die Achse der Spiegeldrehung „Achse zweiter Art", ebenso Fedorow u. a. Rinne nennt diese Operation eine gyroidische. Als Symbol der Achse zweiter Art habe ich das Zeichen $*L^{\nu}$ gewählt, wo ν wieder durch die unter a) gegebene Definition bestimmt ist. Bravais hat diese Achsen zweiter Art nicht verwendet, ich habe das Symbol nur durch das vorgesetzte * von den Achsen erster Art unterschieden.

Im allgemeinen kommt bei den Achsen zweiter Art die bewegliche Fläche bzw. Flächengruppe schon nach einer Gesamtdrehung von 2π in ihre Anfangsstellung zurück; bei der trigonal-dipyramidalen und der ditrigonal-dipyramidalen Klasse erst nach einer Drehung von $2 \cdot 2\pi$. Bei der hexagonalen Syngonie gibt es zwei verschiedene 6zählige Achsen zweiter Art; bei der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse ist das Symbol der Hauptachse $*L^{[2\pi]\,\mathrm{VI}}$ oder auch $*L^{\mathrm{VI}}_{\omega = 60^0}$, bei den beiden genannten dipyramidalen Klassen $*L^{[2 \cdot 2\pi]}$ oder auch $*L^{\mathrm{VI}}_{\omega = 120^0}$. In einer ausführlichen Abhandlung im Neuen Jahrbuch und in der Tabelle S. 243 dieser Mitteilung habe ich das links stehende Symbol gewählt; die Bezeichnung rechts des Gleichheitszeichens ist vielleicht etwas einfacher; bei der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse ist $\nu \cdot \omega = 2\pi$, bei den beiden dipyramidalen Klassen ist $\nu \cdot \omega = 2 \cdot 2\pi$. Im ersten Falle wurde in den Tabellen die nähere Charakterisierung von ν bzw. ω weggelassen. In einer Mitteilung in der ZS. f. Krist. **46**, 309, 1921 gab ich für die Zähligkeit ν für Achsen erster und zweiter Art die zu enge, allgemein übliche Definition $\omega = \frac{360}{\nu}$ oder $\nu = \frac{2\pi}{\omega}$. Dieselbe muß

durch die vorstehende Definition, in welcher ν ein weiterer Begriff wird, ersetzt werden. In der Mitteilung des Verfassers im Neuen Jahrb. für Min., Beil.-Bd. **54**, Abt. A, 1—71, 1926 wurde ν in diesem erweiterten Sinne verwendet.

d) Halbieren sich die Verbindungslinien der gegenüberliegenden Ecken eines idealen Polyeders gegenseitig in einem einzigen Punkt C, so heißt das Polyeder zentrisch symmetrisch, der Punkt C heißt das Symmetriezentrum oder Inversionszentrum.

Legen wir durch C eine beliebige Ebene und ziehen auf diese das Lot durch C, und drehen dann die auf der einen Seite der Ebene liegenden Flächen um 180° und spiegeln die in der gedrehten Stellung befindlichen Flächen bzw. Ecken an der zugehörigen Ebene; oder wir nehmen zuerst die Spiegelung und dann die Drehung um 180° vor, dann kommen die ursprünglich der einen Hälfte angehörigen Flächen bzw. Ecken des zentrisch symmetrischen Polyeders mit den Flächen bzw. Ecken der zweiten Hälfte zur Deckung.

Ein zentrisch symmetrischer Kristall hat somit unzählig viele Achsen zweiter Art und sein Symbol wäre daher $\infty\, {}^*L^{II}$; wobei aber das ∞ auch weggelassen werden kann.

In ähnlicher Weise kann man auch bei der direkten Spiegelung eine Drehung um $\omega = \frac{360^0}{1}$ voraussetzen, verbunden mit einer Spiegelung an der zur Drehung senkrechten Ebene; in diesem Falle wird also $\nu = \mathrm{I}$ und das Symbol wird ${}^*L^{I}$.

Die direkte Spiegelung und das Inversionszentrum sind also spezielle Fälle von ${}^*L^{\nu}$. Die vier bisher angenommenen Arten von Symmetrie lassen sich also auf zwei Symbole zurückführen. Nach den gegebenen Definitionen ist die direkte Spiegelung durch das Symbol ${}^*L^{I}$, das Inversionszentrum durch ${}^*L^{II}$ vollständig charakterisiert.

Bravais glaubte, bei seiner ersten Ableitung der 32 Klassen mit den Symmetrieelementen a, b, d auskommen zu können; aber in seinem Endresultat fehlte die orthodisphenoidische Klasse.

P. Curie (Bull. soc. min. **7**, 89, 1884; Auszg. ZS. f. Krist. **11**, 188, 1886) führte deshalb den von ihm als „alternierende Symmetrie" bezeichneten Begriff der Ebene der Drehspiegelung wieder ein.

Fedorow (ZS. f. Krist. **17**, 617, 1890) nennt dieselbe „Ebene der zusammengesetzten Symmetrie". Er leitet die 32 Klassen mit Hilfe der

Achsen erster Art a, der Achsen zweiter Art c und der direkten Spiegelebene b ab.

Liebisch (Phys. Krist. 1891, S. 10) leitet den Satz ab, daß jede Operation zweiter Art durch Kombination einer bestimmten Drehung a mit der Inversion d erzeugt werden könne.

F. Becke (ZS. f. Krist. **25**, 73, 1896) weist darauf hin, daß man mit den drei Operationen a, c, d auskommen könne, „wobei dann im Resultat in gewissen Abteilungen (direkte) Symmetrieebenen als Folge sich einstellen, geradeso wie das in der Grothschen Ableitung (nach der Fedorowschen Anregung) mit dem Symmetriezentrum der Fall ist".

Ich zeigte (ZS. f. Krist. **46**, 332, 1921), daß auch mit den beiden Symbolen L^v und $^*L^v$, also schon mit zwei Arten von Symbolen, die 32 Klassen eindeutig bestimmt werden können. Infolge der zu engen Begriffsbestimmung der Zähligkeit kamen in der damals von mir veröffentlichten Tabelle die beiden dipyramidalen Klassen mit $\omega = 120^0$ in das trigonale System, während sie nach ihrem Gesamtverhalten in das hexagonale System gehören.

In L^v kann unter Berücksichtigung des Parametergesetzes für Kristalle v die Werte I, II, III, IV, VI annehmen, bei $^*L^v$ die Werte I, II, IV, VI, hier fehlt also der Wert III.

Im Gegensatz zu Bravais und Curie wählte ich für v nicht die arabischen, sondern die römischen Ziffern, dagegen die arabischen Ziffern für den Koeffizienten n, wenn n gleichwertige Symmetrieelemente vorhanden sind.

Die 6zählige Achse zweiter Art mit $\omega = 120^0$ ist zugleich eine trigonale Achse erster Art in Verbindung mit einer dazu senkrechten Spiegelebene; ebenso wie die 4zählige Achse zweiter Art mit $\omega = 90^0$ zugleich eine digonale Achse erster Art ist.

II. Urformen und Klassen.

G. Tschermak gibt in seinem Lehrbuch der Min., 6. Aufl., 1905, S. 44 eine Tabelle der Gadolinschen Symbole der 32 Klassen. Dieselbe enthält 5 Stufen, I bis V, und 2 Nebenstufen, Ia und IVa.

Das	1.	Symbol	der	1.	Stufe	entspricht	der	Symmetrie	der pedialen Klasse
„	1.	„	„	2.	„	„	„	„	„ pinakoidalen „
„	1.	„	„	3.	„	„	„	„	„ sphenoidischen „
„	1.	„	„	4.	„	„	„	„	„ domatischen „
„	1.	„	„	5.	„	„	„	„	„ prismatischen „

Die beiden ersten Symbole gehören dem monogonalen (triklinen) System an, die drei letzten dem monodigonalen (monoklinen) System.

Aus jeder dieser fünf, von Rinne passend als Urformen bezeichneten Formen leiten sich zunächst andere Klassen dadurch ab, daß sich die Urform nach einer 2zähligen, 3zähligen, 4zähligen, 6zähligen Achse wiederholt. Nur im triakisdigonalen (rhombischen) System fehlen die Abkömmlinge der pedialen und der pinakoidalen Urform. Andererseits erhält Tschermak für das tetragonale und das hexagonale System je zwei weitere Klassen, „indem an Stelle der vier bzw. sechs um die Hauptachse verteilten Flächenpole statt jeder zweiten Fläche deren Gegenfläche" angenommen wird. Jede Klasse wird also charakterisiert 1. durch die Angabe der Urform und 2. durch die Stufe.

III. Stufen und Symmetriesysteme.

An die Stelle der Gadolinschen geometrischen Symbole setze ich die beiden arithmetischen L^r und $^*L^r$, sowohl für die Bezeichnung der Urform als auch für die Bezeichnung der Stufe. In der größeren ersten Abteilung ist das Stufensymbol eine Achse erster Art, in der kleineren zweiten Abteilung eine Achse zweiter Art.

Ich mache zum Prinzip, daß

1. die Achsen zweiter Art stets nach den entsprechenden Achsen erster Art stehen sollen, und daß
2. die Ziffern der Indizes sämtlicher Flächen einer einfachen Form durch Permutation auseinander ableitbar sein und daß bei den Indizes nicht mehr Ziffern als nötig verwendet werden sollen.

Bei der hexakisoktaedrischen Klasse liegen in jedem Oktanten sechs Flächen; die Indizes p, q, r gestatten also sechs Permutationen. Die Indizes der acht Oktanten unterscheiden sich durch ihre Vorzeichen; im ganzen ergeben sich demnach 48 verschiedene Indizes.

Die dihexagonale Dipyramide zerfällt in zwölf Dodekanten. Jeder Dodekant hat zwei Flächen, welche nur zwei Permutationen von $\{hikl\}$ gestatten; da $h + i + k = 0$ und l mit hik ungleichartig ist. Die zwölf Dodekanten unterscheiden sich durch die Vorzeichen der Indizes. Die dihexagonale Dipyramide hat also 24 Flächen; bei dem ditrigonalen Skalenoeder sind von diesen zwölf Dodekanten nur sechs ausgebildet; dieses hat deshalb nur zwölf Flächen.

Alle Klassen enthalten entweder einen Teil der Symmetrieelemente der hexakisoktaedrischen oder der dihexagonal dipyramidalen Klasse. Die ersteren müssen nach obigen beiden Annahmen durch dreistellige Indizes $\{pqr\}$, die letzteren durch vierstellige $\{hikl\}$ charakterisiert werden.

Unter den beiden genannten Voraussetzungen verläuft die Ableitung der folgenden Tabelle völlig zwangläufig. Jede Änderung in der Stellung einer Klasse wäre falsch mit Rücksicht auf diese Voraussetzungen.

Das Symbol der einzelnen Klassen stellt ein Produkt aus zwei Faktoren dar; der an erster Stelle stehende Faktor, der Multiplikandus, bestimmt die Urform; er gibt an, wie oft und in welcher Weise eine beliebige Fläche der Urform wiederholt werden soll; der an zweiter Stelle stehende Multiplikator oder Stufenfaktor gibt an, wie oft und in welcher Weise die Urform in dem Klassensymbol wiederholt werden soll; der erstere, der Faktor der Urform, ist gleichlautend in den vertikalen Reihen, der letztere, der Stufenfaktor, ist gleichlautend in den horizontalen Reihen. Bei der prismatischen Gruppe ist der Faktor der Urform wieder für sich ein Produkt aus zwei Faktoren. Bei der höchst symmetrischen Stufe der folgenden Tabelle kommt noch ein vierter Faktor, der Koeffizient $n = 4$, hinzu.

Rinne gibt für den Faktor der Urform den Anfangsbuchstaben der letzteren und für den Stufenfaktor die Anzahl der Wiederholungen der Urform in Form eines einfachen Zahlenkoeffizienten an. Meine Charakterisierung des Klassensymbols ist also mathematisch bestimmter.

Tschermak läßt auf die pediale Stufe die pinakoidale folgen, um die beiden monogonalen (triklinen) Klassen nebeneinander zu bringen. Ich muß nach dem ersten Prinzip zunächst unterscheiden zwischen einer ersten Abteilung, bei welcher der Stufenfaktor eine Achse erster Art darstellt, und einer zweiten Abteilung, bei welcher der Stufenfaktor eine Achse zweiter Art darstellt. Die letztere enthält die auch von Tschermak abgetrennten vier Klassen. Ich trenne das monogonale System von dem monodigonalen durch eine nur punktierte Linie, um die Gleichheit des Stufenfaktors L^1 der beiden Systeme mehr hervorzuheben. Innerhalb des Systems folgen zunächst die pediale, dann die sphenoidische Gruppe, welche beide — sowohl im Faktor der Urform als im Faktor der Stufe — nur Achsen erster Art enthalten und deshalb enantiomorphe Gestalten liefern; bei den nun folgenden domatischen und pinakoidalen Klassen ist der Faktor der Urform eine Achse zweiter Art; endlich, bei der fünften Gruppe, besteht der Faktor der Urform aus zwei Faktoren. Der Multiplikator ist deshalb hier von den beiden Faktoren des Multiplikandus etwas weiter entfernt. Die sämtlichen Klassen der Gruppen *d* und *e* enthalten ein Inversionszentrum.

Tabelle 1. Synthetische Ableitung der 32 Symmetrieklassen aus den fünf Urformen mit Hilfe der Achsen erster und zweiter Art.

Symmetriesystem		Der Systemfaktor ist eine Achse erster Art — Erste Abteilung					Der Systemfaktor ist eine Achse zweiter Art — Zweite Abteilung	
		a Pediale Gruppe	b Sphenoidische Gruppe	c Domatische Gruppe	d Pinakoidale Gruppe	e Prismatische Gruppe	*a Pediale Gruppe	*c Domatische Gruppe
Mit keiner Hauptachse	monogonal	1 Pedial $L^1 \cdot L^1$			2 Pinakoidal $*L^{II} \cdot L^1$			
	monodigonal		3 Sphenoidisch $L^{II} \cdot L^1$	4 Domatisch $*L^1 \cdot L^1$		5 Prismatisch $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot L^1$		
	triakisdigonal		6 Klinodisphenoidisch $L^{II} \cdot L^{II}$	7 Triakis-digonalpyramidal $*L^1 \cdot L^{II}$		8 Triakis-digonaldipyramidal $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot L^{II}$		
Mit einer Hauptachse	monotrigonal	9 Trigonalpyramidal $L^1 \cdot L^{III}$	10 Trigonaltrapezoedrisch $L^{II} \cdot L^{III}$	11 Ditrigonalpyramidal $*L^1 \cdot L^{III}$	12 Rhomboedrisch $*L^{II} \cdot L^{III}$	13 Ditrigonalskalenoedrisch $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot L^{III}$		
	monotetragonal	14 Tetragonalpyramidal $L^1 \cdot L^{IV}$	15 Tetragonaltrapezoedrisch $L^{II} \cdot L^{IV}$	16 Ditetragonalpyramidal $*L^1 \cdot L^{IV}$	17 Tetragonaldipyramidal $*L^{II} \cdot L^{IV}$	18 Ditetragonaldipyramidal $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot L^{IV}$	19 Orthodisphenoidisch $L^1 \cdot *L^{IV}$	20 Didigonalskalenoedrisch $*L^1 \cdot *L^{IV}$
	monohexagonal	21 Hexagonalpyramidal $L^1 \cdot L^{VI}$	22 Hexagonaltrapezoedrisch $L^{II} \cdot L^{VI}$	23 Dihexagonalpyramidal $*L^1 \cdot L^{VI}$	24 Hexagonaldipyramidal $*L^{II} \cdot L^{VI}$	25 Dihexagonaldipyramidal $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot L^{VI}$	26 Trigonaldipyramidal $L^1 \cdot *[L^{2 \cdot 2\pi}]^{VI}$	27 Ditrigonal dipyramidal $*L^1 \cdot *[L^{2 \cdot 2\pi}]^{VI}$
Mit 3 Hauptkoord.-Achs. und 4 Hauptsymm.-Achs.	tetrakistrigonal	28 Tetraedrisch-pentagon-dodekaedrisch $L^1 \cdot 4\,L^{III}$	29 Pentagon-ikositetraedrisch $L^{II} \cdot 4\,L^{III}$	30 Hexakistetraedrisch $*L^1 \cdot 4\,L^{III}$	31 Dyakis-dodekaedrisch $*L^{II} \cdot 4\,L^{III}$	32 Hexakisoktaedrisch $*L^1 \cdot *L^{II} \cdot 4\,L^{III}$		

Nach dem zweiten Prinzip müssen die Flächen der beiden dipyramidalen Klassen ebenso wie die hexagonalen Klassen auf vierstellige Indizes $\{hikl\}$ bezogen werden. Die Symmetrie der beiden genannten Klassen ist in der Symmetrie keiner der tetrakistrigonalen Klassen vollständig enthalten, sondern nur in der Symmetrie der dihexagonal-dipyramidalen Klasse. Diese beiden Klassen gehören hiernach in das hexagonale System; sie unterscheiden sich von den übrigen hexagonalen dadurch, daß sie keine 6zählige Achse erster Art, sondern nur eine 3zählige Achse erster Art besitzen, die jedoch zugleich 6zählige Achse zweiter Art ist. Die Indizes aller übrigen Systeme müssen dreistellig, $\{pqr\}$, sein.

Eine genügende Definition des Begriffes „Kristallsystem“ oder, wie ich lieber sage, „Symmetriesystem“ gab es bisher nicht. Weiss unterscheidet 1815

7. A	reguläres oder sphäroedrisches System mit zwei Unterabteilungen (homo- und hemisphäroedrisch)		
5. B I	a)	das viergliedrige	„
3.	b) α	„ zwei- und zweigliedrige	„
2.	b) β	„ zwei- und eingliedrige	„
1.	b) γ	„ ein- und eingliedrige	„
6. B II	a)	„ sechsgliedrige	„
4.	b)	„ drei- und dreigliedrige oder rhomboedrische System	

In seinen späteren Arbeiten bediente er sich für jedes Kristallsystem auch eines besonderen Achsenkreuzes; nur für die Systeme 4 und 6 stellte er das gleiche vierbalkige Achsenkreuz auf. Miller führt auch für diese beiden Systeme ein dreibalkiges Achsenkreuz ein. Nach dem von mir oben angegebenen Prinzip gehört das dreibalkige Achsenkreuz zu den Systemen 1, 2, 3, 4, 5, 7, das Weisssche vierbalkige nur zu dem hexagonalen System.

Jedes Achsenkreuz ist, wenn keine Polarität der einzelnen Achsen angenommen wird, zentrisch symmetrisch.

Für den Begriff Symmetriesystem gebe ich folgende Ableitung: Fügen wir in allen azentrischen Klassen zu der vorhandenen Symmetrie noch ein Inversionszentrum hinzu, dann zerfallen die 32 Klassen in elf Inversionssysteme (vgl. Tabelle 2). Von diesen besitzen

1)	1	Inv.-Syst.	nur eine	1	zählige	Achse	1.	Art	u.	heißen	monogonales Symmetriesyst.
2)	1	„	„ „	2	„	„	1.	„	„	„	digonales „
3)	1	„	drei	2	„	Achsen	1.	„	„	„	triakisdigonales „
4)	2	„	nur eine	3	„	Achse	1.	„	„	„	monotrigonales „
5)	2	„	„ „	4	„	„	1.	„	„	„	monotetragonales „
6)	2	„	„ „	6	„	„	1.	„	„	„	monohexagonales „
7)	2	„	vier	3	„	Achsen	1.	„	„	„	tetrakistrigonales „

Tabelle 2.

Die 11 Inversionssysteme und die 7 Symmetriesysteme.

Nummern d. Klassen nach Tabelle 1.	Symmetrie und Nummern der Inversionssysteme					Name der Symmetriesysteme	
						voll	abgekürzt
1, 2				C	1	*a* monogonal	*mn*
3, 4, 5	—	l^{II}	—	C	2	*b* monodigonal	*dq*
	—	P^{a1}	—				
6, 7, 8	L^{II}	L^{II}	L^{II}	C	3	*c* triakisdigonal	*td*
	P^{a1}	P^{a1}	P^{a1}				
9, 12	—	—	l^{III}	C	4	*d* monotrigonal	*tr*
	—	—	π^{VI}				
10, 11, 13	—	$3L^{II}$	L^{III}	C	5		
	—	$3P^{a1}$	π^{V}				
14, 17, 19	—	—	l^{IV}	C	6	*e* monotetragonal	*te*
	—	—	$P^{a\nu}$				
15, 16, 18, 20	$2L^{II}$	$2L^{II}$	L^{IV}	C	7		
	$2P^{a1}$	$2P^{a1}$	$P^{a\nu}$				
26, 21, 24	—	—	l^{VI}	C	8	*f* monohexagonal	*hx*
	—	—	$P^{a\nu1}$				
22, 23, 25, 27	$3L^{II}$	$3L^{II}$	L^{VI}	C	9		
	$3P^{a1}$	$3P^{a1}$	$P^{a\nu1}$				
28, 31	$3L^{II}$	$4l^{III}$	—	C	10	*g* tetrakistrigonal	*tt*
	$3P^{a1}$	$4\pi^{VI}$	—				
29, 30, 32	$3L^{IV}$	$4L^{III}$	$6L^{II}$	C	11		
	$3P^{a\nu}$	$4\pi^{V1}$	$6P^{a1}$				

Es bedeuten:

C = Inversionszentrum.

L^{ν} eine ν-zählige tensorielle Achse erster Art.

l^{ν} „ ν-zählige axiale „ „ „

P^{ν} „ direkte Spiegelebene, zu der eine ν-zählige Achse erster Art senkrecht steht.

π^{ν} „ Ebene der Drehspiegelung, zu der eine $\nu/2$zählige Achse erster Art senkrecht steht.

Die 7. Gruppe besitzt außerdem zum Teil drei 4zählige, zum Teil drei 2zählige Achsen erster Art; diese beiden Inversionsgruppen würden also zu verschiedenen „Systemen“ gehören; wir legen deshalb bei diesen nicht die Hexaedernormalen, sondern die 3zähligen Achsen erster Art zugrunde und nennen ein Symmetriesystem die Gesamtheit der

Klassen, deren Inversionssysteme gleiche Achsen erster Art besitzen.

Auch nach der vorstehenden Definition der Systeme gehören die orthodisphenoidische sowie die didigonal-skalenoedrische Klasse zum tetragonalen, und die trigonal-dipyramidale sowie die ditrigonal-dipyramidale Klasse zum hexagonalen Symmetriesystem.

Tschermak stellt die letzteren in das hexagonale System; Groth (Elemente d. phys. u. chem. Krist. 1921, S. 228 u. 232) und ich (wie schon bemerkt) infolge der zu engen Definition von ν in das trigonale. Rinne (ZS. f. Krist. **50**, 606, 1912) erwähnt, das „trigonale System (ist) trigyrisch gebaut und (es) teilen sich seine sieben Klassen in fünf trigyrische und zwei hexagyroidische; die fünf Klassen des hexagonalen Systems sind hexagyrisch". In seinem Werke: Die Kristalle als Vorbildner des feinbaulichen Wesens der Materie, 1921, S. 15 stellt er ebenfalls die beiden fraglichen Klassen zum trigyralen Rhythmus der Urformen, zum trigonalen System, und gibt ihnen die Symbole **3***p* und **3***s*; wobei *p* die pediale, *s* die sphenoidische Stufe bedeutet. (Im Katalog von Krantz Nr. 29, S. 22 bezeichnet er dieselben beiden Klassen als trigyroidische Wiederholung der Urformen *p* und *s*.) Nach der von mir später aufgestellten Definition von ν können dieselben nur als hexagyroidisch bezeichnet werden, und sie verhalten sich zu den entsprechenden Klassen der ersten Abteilung genau so wie die beiden tetragyroidischen Klassen zu den Klassen der ersten Abteilung des tetragonalen Systems.

Zu der trigyrischen Achse L^{III} tritt bei den beiden dipyramidalen Klassen noch die zu ihr senkrechte direkte Spiegelung. Die volle Symmetrie des Stufenfaktors der beiden Klassen ist in dem Symbol $*L^{VI}$ enthalten.

IV. Grundform und Syngonie.

Da Weiss die beiden Unterabteilungen des sphäroedrischen Systems nicht als zwei Systeme bezeichnet, wohl aber die beiden Unterabteilungen von II, so haben viele Jahrzehnte hindurch die Autoren bald sechs bald sieben Kristallsysteme angenommen.

Um diese Verwirrung zu beseitigen, haben v. Lang für die sechs Kristallsysteme den Namen Isoschematismus, Brezina den Ausdruck Antisogonie und E. Soret das nach Fedorow (ZS. f. Krist. **23**, 107, 1824) „glücklich gewählte Wort" Syngonie vorgeschlagen.

Fedorow gab für diesen Begriff verschiedene mathematische Definitionen.

Schon vorher hatte Bernhardi sechs „Kristallsysteme" aus entsprechenden Grundformen abgeleitet, aber diese Grundformen waren nicht einwandfrei.

Die einfachste Gestalt, welche den Raum völlig umschließt, ist das Tetraid. Ich zeigte, daß es nach ihren Symmetrieachsen sechs, und zwar nur sechs verschiedene Arten von Tetraiden gibt; bisher waren nach meinen Erkundigungen weder bei den Mathematikern noch bei den Mineralogen diese sechs Arten von Tetraiden in der Literatur bekannt.

Die	1.	Art	hat	nur	1	zählige	Achse,	ist also monogonal
„	2.	„	„	eine	2	„	Achse,	„ „ monodigonal
„	3.	„	„	drei	2	„	Achsen,	„ „ triakisdigonal
„	4.	„	„	eine	3	„	Achse,	„ „ trigonal
„	5.	„	„	„	4	„	„	„ „ tetragonal
„	6.	„	„	vier	3	„	Achsen,	„ „ tetrakistrigonal

Diese sechs Tetraide sind demnach die Grundformen erster Ordnung, aus welchen sich nach dem geometrischen Grundgesetz die sechs Syngonien ableiten.

Zieht man parallel zu je zwei gegenüberliegenden Kanten zwei Flächen, so erhält man sechs Hexaide als Grundformen zweiter Ordnung. Das dem trigonalen Tetraid entsprechende Hexaid ist das Rhomboeder. Zieht man durch jede Ecke des Tetraids eine parallele Fläche zu der der Ecke gegenüberliegenden Fläche, dann erhält man sechs Oktaide als Grundformen dritter Ordnung. Von diesen ist das dem trigonalen Tetraid entsprechende Oktaid als Grundform aus Symmetriegründen nicht geeignet. Vereinigt man die zwölf Flächen zweier um 180° um die trigonale Achse gegeneinandergedrehter Rhomboeder zu einer hexagonalen Dipyramide, so kann man diese als Grundform vierter Ordnung betrachten.

Die Kanten der Grundformen zweiter Ordnung liefern nach Richtung und Länge die kristallographischen Achsen der sechs Syngonien. Dasselbe liefern die geraden Verbindungslinien der gegenüberliegenden Ecken der Oktaide; das dem trigonalen Tetraid entsprechende Oktaid wird jedoch durch die hexagonale Dipyramide (Grundform vierter Ordnung) ersetzt.

Die Grundformen zweiter Ordnung und die Grundform vierter Ordnung liefern also zusammen sieben verschiedene Achsenkreuze, welche den sieben Symmetriesystemen entsprechen.

Eine Syngonie ist die Gesamtheit der Klassen, welche zueinander im Verhältnis von Holoedrie und Meroedrie stehen; sie kann sowohl durch die betreffende tetraidische Grundform als auch durch die zugehörige holoedrische Form charakterisiert werden.

Sind das Grundtetraeder und das System der Symmetrieelemente für alle Teile der Oberfläche eines Polyeders gleich und gleich gerichtet, dann ist das Polyeder ein homogenes. Besteht in bezug auf zwei oder mehrere Teile eines Polyeders eine symmetrische Anordnung nach Symmetrieelementen, welche jede der „einfachen" Teile für sich nicht besitzt, dann bildet das Polyeder ein Zwillingsaggregat.

V. Benennung der Kristallformen, Klassen und Systeme.

Die kristallographische Nomenklatur ist zurzeit leider ein Muster dafür, wie sie nach dem Gesetz der Logik nicht sein sollte. Bezüglich der einzelnen einfachen Formen und der Klassen haben Fedorow und Groth allerdings eine allen Anforderungen entsprechende Bezeichnungsweise geschaffen, wenn man von den Systemen absieht; die Tabelle gibt diese Nomenklatur wieder; bezüglich der Kristallsysteme waren Fedorow und auch Groth (vgl. Vorwort zur 3. Aufl. v. Groth, Physik u. Kristallogr. 1895, S. VIII u. IX) der Ansicht, daß sie überhaupt beseitigt werden sollten. Aber gerade die aus den „Urformen" abgeleitete Tabelle von Tschermak, mit welcher meine Tabelle S. 243 ja im wesentlichen übereinstimmt, ist gegenüber meiner früher in meinem Leitfaden der Kristallographie noch wiedergegebenen Einteilung in sechs Syngonien ungleich übersichtlicher, und der Begriff Symmetriesystem ist von mir (S. 244) auch auf eine mathematisch unangreifbare Basis gestellt.

Die Logik verlangt, daß die Nomenklatur ebenso auf einem einheitlichen Prinzip beruhe wie die Ableitung. Dem entspricht die in der Tabelle S. 243 angegebene Nomenklatur der Systeme. Sie ist eine Ergänzung der Fedorow-Grothschen Nomenklatur der Klassen und entspricht einigermaßen auch der Bravais-Mallardschen Bezeichnung der Systeme; diese nennen

7) System cubique ou terquaternair
6) „ sénair ou hexagonal
5) „ ternair ou rhomboédrique
4) „ quaternair ou quadratique
3) „ terbinair ou orthorhombique
2) „ binair ou clinorhombique
1) „ asymétrique ou triclinique

Die Kristallographie ist durch Haüy und Hessel eine mathematische Wissenschaft geworden, und die Sprache der Mathematik ist von Euklid bis auf den heutigen Tag die griechische.

Der Ausdruck hexagonal ist einwandfrei, statt ternair sage ich trigonal, statt quaternair tetragonal, statt binair digonal, statt terbinair triakisdigonal, statt terquaternair sage ich lieber tetrakistrigonal, weil die trigonalen Achsen erster Art in allen Klassen dieses Systems erhalten bleiben, während die tetragonale Achse der niedrigeren Klasse in eine tetragonale Achse zweiter Art übergeht (vgl. Tabelle 2, S. 245). Dementsprechend zerfallen auch die Klassen des höchsten Systems, wie schon erwähnt, in zwei Inversionssysteme. In bezug auf die Lage der den Hexaedernormalen parallelen Achsen verhalten sich beide verschieden, es verhalten sich beide aber gleich in bezug auf die Lagen der vier trigonalen Achsen; in der Tabelle der Systemgruppen habe ich deshalb für dieses System angegeben: 3 Hauptkoordinatenachsen und 4 Hauptsymmetrieachsen (vgl. Beckenkamp, Kristallphysik 1915, S. 509). Die Bezeichnung asymmetrisch für das niedrigste System ist falsch, denn nur die pediale Klasse besitzt kein Symmetrieelement, die pinakoidale Klasse hat ein Inversionszentrum.

Die Bezeichnungen monoklin und triklin beziehen sich auf die gegenseitige Neigung der beiden von Weiss erst nachträglich eingeführten Achsen; die Bezeichnung rhombisch bezieht sich auf die Form der drei Symmetrieschnitte der Dipyramide, die Bezeichnungen trigonal, tetragonal und hexagonal beziehen sich auf die Zähligkeit der betreffenden Achsen.

Für das siebente System besteht heute noch eine Reihe von Benennungen, welche zum Teil auf einem Irrtum des betreffenden Autors beruhen, welcher sie eingeführt hat. Der Ausdruck „regulär“ beruht auf einem Irrtum Keplers und des sich ihm anschließenden Romé del'Isle, den aber schon Haüy beseitigt hat. Auch Weiss findet „den gewöhnlichen Namen regulär nicht ganz passend“.

„Der Name „tessular“ oder tesseral scheint ihm „besser, jedoch zeichnet er das Würfelige als charakteristisch stärker aus, als er sollte“.

Der Ausdruck „kubisch“ steht wohl im Zusammenhang mit den drei kubischen Raumgittern; doch haben diese ihre dominierende Bedeutung schon lange an die Raumgruppen abgetreten.

Die von Hausmann eingeführte Bezeichnung „isometrisches“ System wird von ihm begründet mit der Zurückführbarkeit der Flächen auf drei gleich lange Achsen; nach Einführung der Millerschen Achsen gibt es jedoch noch ein anderes System mit gleich langen Achsen, das

trigonale. Auch die drei Winkel zwischen den Achsen sind sowohl in dem einen wie in dem anderen System jedesmal gleich.

Wollte man die Bezeichnung isometrisch beibehalten, dann müßte man statt tetrakistrigonal sagen: isometrisch-orthoisogonal, statt monotrigonal müßte man sagen: isometrisch-klinoisogonal. Es besteht wohl kein Zweifel, daß die von mir vorgeschlagene Bezeichnung einfacher ist.

Die in der Tabelle angegebene Bezeichnung der Symmetriesysteme drückt die Zähligkeit der gemeinsamen Achsen erster Art der Inversionssysteme aus, zu welcher das betreffende Symmetriesystem gehört.

Die erste vertikale Reihe der Tabelle 1, S. 243, enthält die übliche Einteilung der Symmetriesysteme. Der Name Hauptachse hat bei den Mineralogen nicht immer die gleiche Bedeutung, im allgemeinen versteht man darunter hexagonale oder tetragonale Achsen erster oder zweiter Art. Mit Rücksicht auf meine Definition der Symmetriesysteme als die Gesamtheit der Inversionssysteme mit gleicher Achse erster Art bilden die vier trigonalen Achsen die eigentlichen Hauptachsen des tetrakistrigonalen Symmetriesystems; dagegen bilden in diesem System die drei Hexaedernormalen die Hauptkoordinatenachsen.

Außer der synthetischen Tabelle 1 enthält meine schon erwähnte Abhandlung im Neuen Jahrbuch noch eine analytische Ableitung, bei welcher die Symmetrie der einzelnen Klassen aus der höchstmöglichen Symmetrie durch Abbau erhalten wird. Ich verwende bei meinen Vorlesungen beide Tabellen. Die analytische hat den Vorteil, daß der Studierende zuerst mit den tetrakistrigonalen Körpern bekannt wird, welche er in der Vorlesung über Mineralogie zuerst nötig hat. Bei den Vorlesungen über Kristallographie gebe ich die weit übersichtlichere synthetische Ableitung. Bei der ersten ist es natürlicher, die Klassen der zweiten Abteilung mit den holoedrischen Klassen rechts zu setzen (vgl. die Tabelle der Abhandlung); bei der synthetischen Ableitung gehören die erste Abteilung links, die zweite Abteilung rechts (vgl. die Tabelle 1).

Die Bezeichnungen „Symmetriesystem", „Syngonieart" und „Stufe" sind nicht synonym. Der Name „Syngonieart" wurde doch gerade eingeführt, um eine Verwechselung mit den 7 Systemen zu verhindern. Schon mit Rücksicht auf das Achsenkreuz und die Indizes kann man die sieben Symmetriesysteme nicht ausschalten. Auch Tschermak und Rinne fassen die Urformen als „triklines und monoklines System" zusammen. Ich wähle für jedes der beiden Systeme eine eigene Zeile, trenne beide jedoch durch eine nur punktierte Linie, der gleiche Wieder-

holungsfaktor D^1 läßt dann in hinreichender Weise die Zugehörigkeit der beiden Systeme zur gleichen Stufe erkennen.

Die Benennung der Klassen nach Fedorow und Groth ist zwar einwandfrei, aber bei der Bedeutung der Urformen wird es sich doch vielleicht empfehlen, eine Doppelbezeichnung einzuführen, d. h. zunächst die Urform und darauf das System anzugeben, z. B. für die Klasse 1 pedial-monogonal, für die Klasse 6 sphenoidisch-triakisdigonal, für 10 sphenoidisch-trigonal, für 32 prismatisch-tetrakistrigonal usw.; für die vier gyroidischen Klassen müßte man sagen:

sphenoidisch-gyroidisch-tetragonal	pedial-gyroidisch-hexagonal
domatisch-gyroidisch-tetragonal	domatisch-gyroidisch-hexagonal

Will man abgekürzte Zeichen einführen, dann kann man setzen:

pd	für pedial	*mn*	für monogonal
sp	„ sphenoidisch	*dg*	„ monodigonal
dm	„ domatisch	*td*	„ triakisdigonal
pn	„ pinakoidal	*tr*	„ monotrigonal
pr	„ prismatisch	*te*	„ monotetragonal
tetg	„ gyroid.-tetragonal	*hx*	„ monohexagonal
hxg	„ gyroid.-hexagonal	*tt*	„ tetrakistrigonal

Statt triakisdigonal und statt tetrakistrigonal könnte man zur Abkürzung auch tridigonal bzw. tetrigonal sagen; endlich kann man auch in den Bezeichnungen monodigonal, monotrigonal, monotetragonal und monohexagonal, ohne eine Unklarheit zu schaffen, die beiden ersten Silben mono weglassen, nicht aber in dem Wort monogonal.

Das Symmetriesystem durch die Stufen zu verdrängen, halte ich mit Rücksicht auf die kristallographischen Achsen und die Indizes für nicht zweckmäßig.

Man wird freilich niemals einen Autor zwingen können, eine bestimmte Nomenklatur zu verwenden, aber immerhin könnte von einer Kommission die eine oder andere empfohlen werden. Wenn dann ein Autor von der gewissermaßen offiziellen Nomenklatur keine Notiz nimmt, dann läuft er Gefahr, nicht verstanden zu werden, es wird ihm aber immer freistehen, neben der offiziellen die von ihm für besser gehaltene Nomenklatur zu verwenden.

Vor mehreren Jahren (ZS. f. anorg. u. allg. Chemie **110**, 303, 1920) machte ich darauf aufmerksam, daß man neben der Symmetrie auch die Zonenausbildung berücksichtigen müsse. Der trigonale (α-) Quarz erscheint nach seiner Flächenkombination annähernd hexagonal; der bei höherer Temperatur beständige β-Quarz ist wirklich hexagonal. Beim α-Quarz sind die Hauptzonenachsen die sechs Kanten T, d. h. die Kom-

binationskanten der trigonalen Trapezoeder, welche auch den Kombinationskanten zwischen den positiven und negativen Rhomboedern parallel gehen. In bezug auf diese sechs Kantenrichtungen ist der α-Quarz hexagonal, aber diese Kanten sind beim α-Quarz polar; infolgedessen der α-Quarz weder eine hexagonale Achse erster Art, noch eine solche zweiter Art besitzt. Zur Bestimmung der Raumgruppe genügen die Achsenverhältnisse in Verbindung mit den Interferenzen der Röntgenstrahlen. Fügt man zu diesen Beobachtungsdaten noch die zu erwartende größere Punktdichte nach den sechs Zonenachsen hinzu, dann kann man auch die Anordnung der Atomschwerpunkte beim α-Quarz ermitteln. Beim hexagonalen (β-)Quarz genügen die Achsenverhältnisse und die Röntgenbilder zur Ableitung der Lage der Atomschwerpunkte.

W. H. Bragg fand aus seinen Beobachtungen als wahrscheinlichste Anordnung eine Schichtung der Atomschwerpunkte nach Perioden von neun horizontalen Schichten. Ist diese Anordnung richtig und verlangt man auch die Berücksichtigung der sechs Zonenachsen, dann müssen die nächsten Abstände Si–O gleich $^1/_9\ T$ sein.

Die vier nächstbenachbarten Atome bilden dann beim α-Quarz ein monodigonales (monoklines) Tetraid. — Beim β-Quarz bilden dieselben, wie aus der Bestimmung der Atomschwerpunkte von Wyckoff sich nachweisen läßt, ein triakisdigonales (rhombisches) Tetraid. — Die Schwerpunkte der O-Atome bilden beim β-Cristobalit ein tetrakistrigonales (reguläres) Tetraeder.

Die Schwerpunkte der Si-Atome des Cristobalits bilden zwei sich durchdringende flächenzentrierte Gitter α_1 (nach dem Typus α_2, Diamanttypus), die des Tridymits bilden, nach dem Achsenverhältnis zu schließen, zwei sich durchdringende Gitter β_1 (nach dem Typus β_2, Wurtzittypus), die des Quarzes bilden ein zweigängiges Sechspunkt-Schraubensystem. Beim β-Quarz und beim β-Cristobalit liegen die Si-Schwerpunkte im Schwerpunkt des zugehörigen Tetraids.

Die vier Valenzelektronen der Si-Atome müssen beim β-Cristobalit ihre Bahnen so ordnen, daß jedesmal zwei Si-Atome mit je einem Elektron die sechs Elektronen des zwischenliegenden O-Atoms zu einer magnetisch-astatischen Gruppe von acht Elektronen aufrunden (vgl. J. Beckenkamp, Leitfaden d. Krist. 1919, S. 399).

VI. Beziehungen der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Kristalle zu der Tabelle 1 (S. 243).

Polar, d. h. weder spiegelbildlich noch deckbar gleich in bezug auf zwei entgegengesetzte Achsenrichtungen, sind alle Klassen der Gruppe a,

ferner aus Gruppe b die Klassen 3 und 10 und aus Gruppe c die Klassen 7 bis 30; in allen diesen Fällen ist elektrische Polarität (Piezo- und Pyroelektrizität) zu erwarten.

Axial, d. h. spiegelbildlich, aber nicht deckbar gleich in bezug auf entgegengesetzte Enden einer Geraden, sind die Klassen der Gruppe d sowie der Gruppe *a und *c; bei diesen wäre magnetische Polarität und entgegengesetzte optische Drehung nach zwei gleichen, aber entgegengesetzten Richtungen möglich; jedoch sind völlig sichergestellte Beobachtungen dieser Art meines Wissens nicht bekannt.

Enantiomorphe, d. h. je zwei spiegelbildliche Formen liefern die Gruppen a und b; jede der beiden Formen gibt optische Drehung im entgegengesetzten Sinne.

Tensorielle, d. h. nur deckbar gleiche Achsen besitzt die Gruppe e: bei ihr ist weder elektrische noch magnetische Polarität, noch Enantiomorphie möglich.

Die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen geschieht nach den beiden entgegengesetzten Richtungen einer Geraden mit der gleichen Geschwindigkeit. In bezug auf diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit zerfallen also die Kristalle in die genannten 11 Inversionsgruppen. Wird jedoch τ (vgl. S. 254) klein im Vergleich zu der Wellenlänge, dann wird die Wellengeschwindigkeit durch ein Ellipsoid darstellbar. Dies ist der Fall bei den gewöhnlichen Lichtwellen, nicht aber bei den Röntgenwellen.

Das Ellipsoid hat im allgemeinsten Falle drei aufeinander senkrechte digonale Achsen; beim triakisdigonalen Kristall müssen dessen drei digonale Achsen mit je einer digonalen Achse des Ellipsoids parallel gehen; bei einem monodigonalen Kristall muß dessen einzige digonale Achse mit einer der drei digonalen Achsen des Ellipsoids parallel gehen. Ein monogonaler Kristall hat unzählig viele monogonale Achsen; theoretisch läßt sich also über die Lage der drei digonalen Achsen des Ellipsoids innerhalb eines monogalen Kristalls nichts voraussagen; bei einem monotrigonalen und bei einem monotetragonalen Kristall müssen zwei Achsen des Ellipsoids gleich werden; dieses geht also in ein Rotationsellipsoid über; endlich, bei einem tetrakistrigonalen Kristall, müssen alle drei digonalen Achsen des Ellipsoids gleich werden; das Ellipsoid wird zur Kugel.

Auch bezüglich der elastischen Dehnung zerfallen die Kristalle zunächst in die 11 Inversionsgruppen; jedoch infolge der Eigenschaft der allgemeinen Elastizitätsgleichung fallen hier die beiden Inversionssysteme 10 und 11 des tetrakistrigonalen Systems in eine einzige Gruppe, und

ebenso die sämtlichen sieben Klassen des hexagonalen Systems (Inversionssysteme 8 und 9).

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften verlangen hiernach gleichfalls sowohl die Beibehaltung des monodigonalen Systems, als auch die Einreihung der beiden dipyramidalen Klassen 26 und 27 der zweiten Abteilung in das hexagonale System.

VII. Schlußbemerkungen.

Die Ermittlung des Symmetriesystems und der Symmetrieklasse bildet jetzt zwar nicht mehr das Endziel der kristallographischen Forschung, sondern die Ermittlung der Raumgruppen; bei dieser kommen zu den beiden Faktoren L^ν und $^*L^\nu$ noch zwei weitere Symmetriearten hinzu.

1. Die Schraubenachse, bei welcher außer ν (bzw. ω) noch die Ganghöhe τ (Translationslänge parallel zur Achse für $\nu\,\omega = (2\,\pi)$ maßgebend ist; ihr Symbol ist deshalb L^ν_τ.

2. Die Ebene der Gleitspiegelung, bei welcher zu dem Symbol der Spiegelung noch die Translation τ parallel zur Spiegelebene hinzukommt; ihr Symbol ist also $^*L^{\mathrm{I}}_\tau$.

Beim idealen Polyeder gehen alle Symmetrieelemente L^ν und $^*L^\nu$ durch den Mittelpunkt. Bei der Raumgruppe gibt es von jedem Symmetrieelement eine unendliche Schar paralleler Ebenen bzw. Achsen. Beim homogenen Kontinuum wird $\tau = 0$.

Der Ermittlung des Raumgitters soll die Ermittlung des Symmetriesystems, der Symmetrieklasse und des Achsenverhältnisses vorausgehen. Also auch mit Rücksicht auf die Ermittlung der Raumgruppe ist eine einwandfreie Begriffsbestimmung der Symmetriesysteme und der Klassen notwendig, und es sollten keine Bezeichnungen verwendet werden, welche in der Mathematik und Physik eine andere Bedeutung haben.

Wenn heute dem Studenten der Chemie empfohlen wird, sich die Grundzüge der höheren Mathematik anzueignen, dann darf man wohl nicht befürchten, daß dem Studierenden der Kristallographie eine mathematisch und logisch einwandfreie Ableitung und Nomenklatur der 32 Symmetrieklassen und der 7 Symmetriesysteme Schwierigkeiten mache, zumal dann nicht, wenn ihm entsprechend kolorierte Modelle (vgl. die Arbeit des Neuen Jahrb., S. 55), wie sie durch das Rheinische Mineralienkontor von Dr. Krantz in Bonn bezogen werden können, zur Verfügung stehen.

An Übersichtlichkeit ist die Tabelle jedenfalls allen bisherigen Ableitungen der 32 Klassen überlegen.

Die Änderung der Riemannschen Krümmung bei Einführung der elektrischen Potentiale in den Fundamentaltensor.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Es wird untersucht, welche elektromagnetischen Größen entsprechende Invarianten zu der skalaren Riemannschen Krümmung hinzutreten, wenn man den Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ durch Hinzufügung der elektrischen Potentiale zu

$$\gamma_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \frac{e^2}{m^2}\varphi_\mu\varphi_\nu \text{ erweitert.}$$

Von Herrn Prof. Einstein wurde ich freundlich auf einen Mangel der von mir in meinen letzten Arbeiten[1]) entwickelten Theorie des Elektromagnetismus hingewiesen, der darin besteht, daß die von den „Gravitationspotentialen" $g_{\mu\nu}$ und den elektrischen Potentialen $\varphi_\varkappa$ herrührenden Glieder bei der Bildung der Invarianten für die Weltfunktion auseinanderklaffen und nicht zu einer Einheit verschmelzen. Dieser Vorwurf ist insofern berechtigt, als bei der Bildung der Krümmungsinvariante $\mathfrak{R}$ nur die $g_{\mu\nu}$ herangezogen werden, wenn auch deren eichinvariante Erweiterung $\mathfrak{R}$[2]) die Ableitungen der die elektrischen Potentiale enthaltenden Funktion lg $(g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda)$ in sich schließt. Man kann die Wahl dieser Funktion noch dahin kritisieren, daß sie zwar die einfachste, aber keineswegs die einzige Funktion ist, die in der angegebenen Weise den Krümmungsskalar eichinvariant macht. Eine eindeutige Verschmelzung der „elektromagnetischen" Invarianten mit der „gravitationellen" $\mathfrak{R}$ zu einer Einheit wäre vorzuziehen.

Zur Schaffung einer solchen scheint mir nun folgender Weg gangbar. Wenn das komplexe Linienelement

$$ds = \frac{e}{m}\varphi_\varkappa dx^\varkappa + \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu} \tag{1}$$

heißt, so wird das in entgegengesetzter Richtung gemessen

$$d\bar{s} = \frac{e}{m}\varphi_\varkappa dx^\varkappa - \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu}. \tag{2}$$

Die Riemannsche Geometrie erhält man dann, wenn man den Ausdruck $\frac{ds - d\bar{s}}{2}$ als Linienelement betrachtet, wie ja auch in dem Falle sich nichts anderes ergibt, wenn die Riemannsche Geometrie mit

$$ds = \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu}, \quad d\bar{s} = -\sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu}$$

[1]) Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde, ZS. f. Phys. **33**, 916, 1925 (I) und das komplexe Linienelement, ZS. f. Phys. **38**, 329, 1926 (II).

[2]) A. a. O. II, S. 331, Gl. (4).

von vornherein gültig ist. Statt nun die Krümmungsinvariante $\mathfrak{R}$ für die dem Ausdruck $\frac{ds - d\bar{s}}{2}$ entsprechende Meßvorschrift zu bilden, soll dies nun für den abgeänderten

$$d\sigma = \sqrt{-ds\,d\bar{s}} \tag{3}$$

geschehen. Dieser stimmt im Riemannschen Falle natürlich ebenso wie $\frac{ds - d\bar{s}}{2}$ mit ds überein; für unsere Annahme (1) und (2) liefert er aber

$$d\sigma^2 = \left(g_{\mu\nu} - \frac{e^2}{m^2}\,\varphi_\mu\,\varphi_\nu\right) dx^\mu\,dx^\nu. \tag{4}$$

Es soll nun untersucht werden, welcher Ausdruck unter dieser Voraussetzung für den Krümmungsskalar sich ergibt.

Berechnung der Riemannschen Krümmung, wenn der Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ durch $\gamma_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \frac{e^2}{m^2}\,\varphi_\mu\,\varphi_\nu$ ersetzt wird. Die Determinante $G = |g_{\mu\nu}|$ wird unter dieser Voraussetzung zu

$$|g_{\mu\nu} - \frac{e^2}{m^2}\,\varphi_\mu\,\varphi_\nu| = |g_{\mu\nu}| - \frac{e^2}{m^2}\,\varphi_\mu\varphi_\nu \cdot G\,g^{\mu\nu} = G\left(1 - \frac{e^2}{m^2}\,g^{\mu\nu}\varphi_\mu\,\varphi_\nu\right).$$

Der Skalar $\underline{g^{\mu\nu}\varphi_\mu\,\varphi_\nu}$ werde mit $\underline{\mathfrak{P}}$ bezeichnet. Also tritt an Stelle von G die Determinante

$$\Gamma = G\left(1 - \frac{e^2}{m^2}\,\mathfrak{P}\right). \tag{5}$$

Der kontravariante Tensor $g^{\mu\nu}$ wird zu

$$\gamma^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} + \frac{e^2}{m^2 - e^2\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\mu\,\varphi^\nu. \tag{6}$$

Davon überzeugt man sich, wenn man bildet

$$\gamma^{\mu\nu}\,\gamma_{\mu\varrho} = \left(g^{\mu\nu} + \frac{e^2}{m^2 - e^2\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\mu\,\varphi^\nu\right)\left(g_{\mu\varrho} - \frac{e^2}{m^2}\,\varphi_\mu\,\varphi_\varrho\right)$$

$$= g^{\mu\nu}g_{\mu\varrho} + \frac{e^2}{m^2 - e^2\,\mathfrak{P}}\,g_{\mu\varrho}\varphi^\mu\,\varphi^\nu - \frac{e^2}{m^2}\,g^{\mu\nu}\varphi_\mu\,\varphi_\varrho - \frac{e^4}{m^2\,(m^2 - e^2\,\mathfrak{P})}\,\varphi^\mu\varphi_\mu\varphi^\nu\varphi_\varrho$$

$$= g^\nu_\varrho - \left[\frac{e^2}{m^2} - \frac{e^2}{m^2 - e^2\,.\,\mathfrak{P}} + \frac{e^4\,.\,\mathfrak{P}}{m^2\,(m^2 - e^2\,.\,\mathfrak{P})}\right]\varphi^\nu\,\varphi_\varrho = g^\nu_\varrho \;(= 1, \text{ wenn } \nu = \varrho, = 0, \text{ wenn } \nu \neq \varrho).$$

Nun bilde man die Riemannsche Krümmung nach der Formel (7) in meiner Arbeit über das skalare Gravitationspotential [1])

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial^2 g^{\mu\nu}\sqrt{G}}{\partial x^\mu\,\partial x^\nu} + g^{\mu\nu}\,\frac{\partial^2 \lg\sqrt{G}}{\partial x^\mu\,\partial x^\nu} + \frac{1}{2}\begin{Bmatrix}\mu\,\nu\\ \varkappa\end{Bmatrix}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}. \tag{7}$$

[1]) Ann. d. Phys. **61**, 1, 1920 (auf S. 9).

die ersetzt wird durch

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}} \frac{\partial^2\left(g^{\mu\nu}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\mu\varphi^\nu\right)\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}}{\partial x^\mu \partial x^\nu}$$
$$+\left(g^{\mu\nu}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\mu\varphi^\nu\right)\frac{\partial^2 \lg\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\cdot\mathfrak{P}\right)}}{\partial x^\mu \partial x^\nu}$$
$$+\frac{1}{4}\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\right)\frac{\partial\left(g^{\mu\nu}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\mu\varphi^\nu\right)}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{\partial g_{\mu\lambda}}{\partial x^\nu}\right.$$
$$+\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}-\frac{e^2}{m^2}\left(\varphi_\mu\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\nu}+\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\nu}+\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}+\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\right.$$
$$\left.\left.-\varphi_\mu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\lambda}-\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\right)\right]. \tag{8}$$

Aus diesem Ausdruck scheide man zunächst die auch in $\mathfrak{R}$ enthaltenen Glieder aus. Der Rest würde dann zu

$$\mathfrak{L}-\mathfrak{R} = \left\{\frac{2}{\sqrt{G}}\frac{\partial g^{\mu\nu}\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}\right.$$
$$\left.+\,g^{\mu\nu}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}+2\,g^{\mu\nu}\frac{\partial^2 \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}\right\}^{1)}$$
$$+\left\{\frac{e^2}{m^2\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}}\cdot\frac{\partial^2\varphi^\mu\varphi^\nu\sqrt{\frac{G}{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}+\frac{e^2\varphi^\mu\varphi^\nu}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\cdot\frac{\partial^2 \lg\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}\right\}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}\left[\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(g^{\mu\nu}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\mu\varphi^\nu\right)\right]\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\right)\left(\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\right)^{2)}$$
$$+\left|\frac{1}{2}\left[\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\right)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{e^2\varphi^\mu\varphi^\nu}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right]\left(\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}{}^{2)}-\frac{1}{2}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\right)\right|. \tag{9}$$

---

[1]) Benutzt ist $\frac{1}{\mathfrak{Z}}\frac{\partial^2\mathfrak{Z}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}=\frac{\partial \lg\mathfrak{Z}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{\partial \lg\mathfrak{Z}}{\partial x^\nu}+\frac{\partial^2 \lg\mathfrak{Z}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}$ für $\mathfrak{Z}=\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}$.

[2]) μ ist vertauschbar mit ν; eigentlich $\varphi_\lambda\left(\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\nu}\right)+\varphi_\nu f_{\lambda\mu}+\varphi_\mu f_{\lambda\nu}$ mit $f_{\lambda\mu}=\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\lambda}$.

Zunächst sei die erste Klammer weiter gebildet; man erhält

$$\frac{2}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial g^{\mu\nu}\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}+2g^{\mu\nu}\frac{\partial^2\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu\,\partial x^\nu}$$

$$=\frac{2}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\mu}g^{\mu\nu}\sqrt{G}\,\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}=2\,\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}},$$

wo die Operatoren $\mathfrak{Div}$[1]) und Grad, wie alle künftighin, sich auf das Fundamentalsystem der $g_{\mu\nu}$ nicht der $\gamma_{\mu\nu}$ beziehen. Insgesamt wird die erste Klammer also gleich

$$2\,\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}+g^{\mu\nu}\frac{\partial\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}. \qquad (9_1)$$

Die zweite liefert

$$\frac{e^2}{(m^2-e^2\mathfrak{P})\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial^2\sqrt{G}\,\varphi^\mu\varphi^\nu}{\partial x^\mu\,\partial x^\nu}+\frac{2e^2}{m^2\sqrt{G\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial\frac{1}{\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}}{\partial x^\nu}$$

$$+\frac{e^2\varphi^\mu\varphi^\nu}{m^2\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}\cdot\frac{\partial^2\frac{1}{\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}}{\partial x^\mu\,\partial x^\nu}$$

$$+\frac{e^2\varphi^\mu\varphi^\nu}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}\cdot\frac{\partial\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}{\partial x^\mu}\right]$$

$$=\frac{e^2}{(m^2-e^2\mathfrak{P})\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\varphi^\nu\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu}{\partial x^\mu}+\sqrt{G}\,\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)$$

---

[1]) Skalare Operatoren bezeichne ich wie alle anderen Skalare mit deutschen Buchstaben.

$$+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\cdot\frac{1}{\sqrt{G}}\left(\varphi^\nu\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu}{\partial x^\mu}+\sqrt{G}\,\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)\cdot\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$+\frac{3}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}$$

$$+\frac{e^2\varphi^\mu\varphi^\nu}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\cdot\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial x^\mu\partial x^\nu}=\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}\left(\varphi^\nu\cdot\mathfrak{Div}\,\varphi+\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)$$

$$+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\nu}\cdot\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu}{\partial x^\mu}+\varphi^\nu\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu}{\partial x^\mu}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\nu}\cdot\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}+\frac{\varphi^\mu}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\sqrt{G}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)+\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\right)\right].$$

Die letzten beiden Glieder in der Klammer sind

$$\varphi^\mu\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\sqrt{G}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)+\varphi^\nu\cdot\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\right)\right]$$

$$=\varphi^\mu\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial^2\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\mu\partial x^\nu}-\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\varphi^\nu\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\right)+\varphi^\nu\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\right)\right]$$

$$=\varphi^\mu\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial^2\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\mu\partial x^\nu}-\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\nu}+\frac{\varphi^\nu}{\sqrt{G}^2}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\nu}\right)\right]$$

$$=\varphi^\mu\left[\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial^2\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\mu\partial x^\nu}+\frac{\partial\frac{1}{\sqrt{G}}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\nu}\right]$$

$$=\varphi^\mu\frac{\partial}{\partial x^\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\cdot\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\nu}{\partial x^\nu}\right)=\varphi^\nu\frac{\partial}{\partial x^\nu}\left(\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,\varphi^\mu}{\partial x^\mu}\right).$$

Somit erhält man für die zweite Klammer in Gleichung (9) insgesamt:

$$\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}\left(\varphi^\nu\cdot\mathfrak{Div}\,\varphi+\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)$$

$$+\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\cdot\left(\mathfrak{Div}^2\,\varphi+2\,\varphi^\nu\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^\nu}+\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\nu}\cdot\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right)\qquad(9_2)$$

Nun werde die dritte Zeile dieser Gleichung entwickelt:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\right]+$$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\underline{\varphi^\lambda}\varphi_\nu\underline{f_{\lambda\mu}}\underline{\varphi^\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\right]+$$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\right]+$$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{e^6\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu\varphi^\nu\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}-\frac{1}{2}\frac{e^8\mathfrak{P}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^3}\varphi^\mu\varphi^\nu\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}-\frac{1}{2}\frac{e^8\mathfrak{P}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^3}\underline{\varphi^\mu}\varphi^\varkappa\underline{\varphi^\lambda}\underline{f_{\lambda\mu}}\cdot\right]$$

Der Faktor $\mathfrak{P}$ im zweiten Gliede jeder Klammer entsteht aus $\varphi^\lambda\varphi_\lambda$, im dritten und vierten aus $\varphi_\nu\varphi^\nu$. In der zweiten und vierten Klammer fallen die vierten Glieder wegen $\varphi^\lambda\varphi^\mu f_{\lambda\mu}$ aus Symmetriegründen fort, und in allen Klammern lassen sich das erste und zweite Glied zusammenfassen. Man erhält demnach:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\varphi^\varkappa\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\mu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu f_{\lambda\mu}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}$$
$$-\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\right].$$

Aus der letzten Klammer der Gleichung (9) erhält man durch Ausmultiplizieren unter Berücksichtigung der Symmetrie der $g_{\mu\nu}$:

$$+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{4}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}$$

$$+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}$$

$$+\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\mu\varphi^\nu\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\right].$$

Es seien nun zunächst die Glieder mit $\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}$ aus beiden Summen, die jedesmal in der letzten Klammer stehen, zusammengezogen. Zunächst ergibt die Vertauschung von μ mit λ, daß die beiden letzten Summanden zusammen $\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$ liefern. Ferner ist

$$\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}=\frac{\partial\varphi^\nu\varphi_\nu}{\partial x^\mu}-\varphi_\nu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\mu}=\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}-\varphi_\nu\frac{\partial g^{\nu\lambda}\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}$$

$$=\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}-\varphi^\lambda\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-\varphi_\nu\varphi_\lambda\frac{\partial g^{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}.$$

Wegen

$$\varphi^\lambda\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}=\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}$$

ist also

$$\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}=\frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{2}\varphi_\nu\varphi_\lambda\frac{\partial g^{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}=\frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\varphi^\nu\varphi^\lambda\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

und

$$\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}=\frac{\partial g_{\mu\nu}\varphi^\mu\varphi^\nu}{\partial x^\lambda}-g_{\mu\nu}\frac{\partial\varphi^\mu\varphi^\nu}{\partial x^\lambda}=\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}-2\varphi_\nu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\lambda}$$

$$=\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}-2\left(\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}-\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\lambda}\right),$$

$$\varphi^\mu\varphi^\nu\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}=-\left(\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}-2\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\lambda}\right).$$

So erhält man als Faktor von $\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}$:

$$-\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3 \varphi^\mu \varphi^\varkappa \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}+\varphi^\lambda \varphi^\nu \frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}\right)$$

$$-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g_{\nu\lambda}\varphi^\nu \varphi^\mu \frac{\partial g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}-2\varphi^\nu \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\lambda}\right)$$

$$+\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3 \varphi^\varkappa \varphi^\lambda \varphi^\mu \varphi^\nu \frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}.$$

Das letzte Glied kann mit dem ersten zusammengefaßt und

$$g_{\nu\lambda}\varphi^\nu \varphi^\mu \frac{\partial g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\mu}=\varphi^\mu \varphi_\lambda \frac{\partial g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\mu}=\varphi^\mu\left(\frac{\partial g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}\right)$$

$$=\varphi^\mu\left(\frac{\partial \varphi^\varkappa}{\partial x^\mu}-g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}\right)$$

im dritten gesetzt werden:

$$-\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3 \varphi^\mu \varphi^\varkappa \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}$$

$$+\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\mu \frac{\partial \varphi^\varkappa}{\partial x^\mu}$$

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}+\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}.$$

Das zweite Glied kann mit dem fünften und das dritte mit dem letzten zusammengefaßt werden:

$$-\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3 \varphi^\mu \varphi^\varkappa \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\mu \frac{\partial \varphi^\varkappa}{\partial x^\mu}+\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}.$$

In (9_2) standen die Glieder:

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^3 \varphi^\mu \varphi^\varkappa \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\left(\varphi^\varkappa \,.\, \mathfrak{Div}\,\varphi+\varphi^\mu \frac{\partial \varphi^\varkappa}{\partial x^\mu}\right)\right].$$

Faßt man diese mit den obigen zusammen, so bekommt man

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\Bigg[\underline{\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu g^{\varkappa\lambda} f_{\lambda\mu}}+\underline{\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\mu \frac{\partial \varphi^\varkappa}{\partial x^\mu}}$$

$$+\frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\lambda}+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 \varphi^\varkappa\, \mathfrak{Div}\,\varphi\Bigg]. \qquad (9_{2-4})$$

Von den übrigen Gliedern, die $\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}$ nicht enthalten, fasse man zunächst diejenigen zusammen, die mindestens den Faktor e^4 haben:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\varphi^\varkappa\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\mu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu f_{\lambda\mu}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}$$

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}.$$

Hier liefern das zweite und das siebente Glied wegen

$$\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}=g_{\nu\lambda}\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}+\varphi^\lambda\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

zusammen:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\mu g_{\nu\lambda}\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa},$$

ebenso das vierte und das achte zusammen:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi^\nu g_{\nu\lambda}\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}=-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}.$$

Faßt man diese Summen mit dem letzten Gliede, also das 2., 4., 7., 8. und 9. zusammen, so erhält man:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\left[\varphi^\mu g_{\nu\lambda}\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}+\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\nu}+\varphi^\mu\varphi^\lambda\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\right].$$

In dieser Klammer kann man im letzten Summanden λ mit μ vertauschen: $\varphi^\lambda\varphi^\mu\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$; er ergibt also mit dem ersten:

$$\varphi^\mu\frac{\partial g_{\nu\lambda}\varphi^\lambda}{\partial x^\mu}=\varphi^\mu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}=\varphi^\mu f_{\nu\mu}+\varphi^\mu\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\nu}.$$

Fügt man hinzu den zweiten Summanden, in dem auch wieder μ statt λ geschrieben wird, so erhält man für den Klammerausdruck

$$\varphi^\mu f_{\nu\mu}+\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu},$$

also insgesamt, d. h. mit Einschluß des 1., 3., 5. und 6. Gliedes der neungliedrigen Summe:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\varphi^\varkappa\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu f_{\lambda\mu}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}+\varphi^\mu f_{\nu\mu}\right)-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}.$$

Das letzte Glied ist offenbar gleich

$$-\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\mu f_{\mu\nu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}=+\frac{1}{2}\frac{e^6\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})^2}\varphi^\varkappa\varphi^\mu f_{\nu\mu}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}$$

und gibt mit

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\varphi^\mu f_{\nu\mu}$$

zusammen

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\varphi^\mu f_{\nu\mu}.$$

Das faßt man mit dem zweiten zusammen zu

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\left[\varphi_\lambda f_{\nu\mu}+\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\right]$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left(g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\nu}\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\varkappa}\right)\varphi_\lambda\varphi^\mu f_{\nu\mu}\ ^1)$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left(\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\nu}\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi^\lambda}{\partial x^\varkappa}\right)\varphi^\mu f_{\nu\mu}$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left[\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\nu}\left\{\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}-\varphi^\lambda\left(f_{\lambda\varkappa}+\frac{\partial\varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda}\right)\right\}\right]\varphi^\mu f_{\nu\mu}$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu f_{\nu\mu}\Big[\underline{\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}}+g^{\varkappa\nu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}-g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}$$

$$-\varphi^\lambda\underline{\frac{\partial g^{\varkappa\nu}\varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda}}+\varphi^\lambda\varphi_\varkappa\frac{\partial g^{\varkappa\nu}}{\partial x^\lambda}\Big].$$

Die unterstrichenen Glieder heben sich auf, das übrige wird

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\mu f_{\nu\mu}\left[g^{\varkappa\nu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}-g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}+\varphi^\lambda\varphi_\varkappa\frac{\partial g^{\varkappa\nu}}{\partial x^\lambda}\right]$$

$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left[g^{\varkappa\nu}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\varphi^\mu f_{\nu\mu}-g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}\varphi^\mu f_{\nu\mu}+\varphi^\lambda f_{\mu\lambda}\varphi^\varkappa\varphi_\nu\frac{\partial g^{\nu\mu}}{\partial x^\varkappa}\ ^2)\right].$$

---

[1]) Teilweise Vertauschung von λ und ν.

[2]) Ersetzung von $\varkappa$, λ, μ, ν durch ν, $\varkappa$, λ, μ im letzten Gliede.

So unterscheidet sich der letzte Summand von dem Faktor des Gliedes

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\varphi^\lambda f_{\lambda\mu}\varphi^\varkappa\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa},$$

das oben an erster Stelle steht, nur durch das Vorzeichen; beide heben einander also auf. Man erhält also zusammen:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left[g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\varphi^\mu f_{\lambda\mu}+g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}\varphi^\mu f_{\mu\nu}\right]$$
$$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\nu}-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}.$$

Das erste und das dritte Glied heben gerade die beiden ersten (dort unterstrichenen) Summanden in Gleichung (9_{2-4}) auf, so daß hier nur bleibt:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}\varphi^\mu f_{\mu\nu}-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}.$$

Aber da kommen nun noch die sämtlichen Glieder hinzu, die beim Ausrechnen der dritten und der vierten Zeile der Gleichung (9) entstanden waren und weder den Faktor $\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}$ noch die vierte oder eine höhere Potenz von e enthielten. Diese waren (S. 260 und 261):

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$
$$+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-\frac{1}{4}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}$$
$$+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}.$$

Es bleiben also im ganzen wieder neun Glieder übrig; von diesen ist das erste offenbar ein Skalar und soll zunächst seine Gestalt behalten; bei der Zusammenfassung der übrigen acht Glieder bleibt es unberücksichtigt; von ihnen fasse man diejenigen zusammen, die nicht den Faktor $\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}$ haben, also das zweite und das vierte:

$$-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\left(\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+g^{\mu\nu}\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\varkappa}\right)-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$
$$=-\frac{1}{2}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}g^{\mu\nu}\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$
$$=-\frac{1}{4}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}f^{\varkappa\nu}\left(\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\varkappa}-\frac{\partial\varphi_\varkappa}{\partial x^\nu}\right)-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}.$$

Im ersten Gliede ist zur Hälfte $\varkappa$ mit ν vertauscht; es ist offenbar gleich

$$-\frac{1}{4}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}f^{\varkappa\nu}f_{\nu\varkappa}=+\frac{1}{4}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}f^{\varkappa\nu}f_{\varkappa\nu}.$$

Das skalare Produkt $f^{\varkappa\nu}f_{\varkappa\nu}$ (das Weylsche I) habe ich immer mit $\mathfrak{f}^2$ bezeichnet. Das erste Glied ist also skalar und gleich

$$\underline{+\frac{1}{4}\frac{e^4\mathfrak{P}}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\mathfrak{f}^2.}$$

Das zweite hat wie alle übrigen, die oben stehen, nun auch den Faktor

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}.$$

Bei der Zusammenfassung werde dieser zunächst weggelassen:

$$g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+\varphi^\varkappa\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+\frac{1}{2}\varphi^\varkappa\varphi^\lambda\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}$$

$$-g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}-g^{\varkappa\lambda}\varphi^\nu\frac{\partial\varphi^\mu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu\frac{\partial\varphi^\nu}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}.$$

Diese Summe zerlege man in Glieder, die Ableitungen der φ enthalten, und in solche, die davon frei sind; die ersten sind:

$$g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu g^{\nu\varrho}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

$$-g^{\varkappa\lambda}\varphi^\nu g^{\mu\varrho}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}+g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu g^{\nu\varrho}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{g x^\lambda}=g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$

$$+g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+\varphi^\mu\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g^{\varkappa\varrho}}{\partial x^\mu}+g^{\mu\varrho}\varphi^\nu g_{\nu\lambda}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\mu}$$

$$-g^{\varkappa\lambda}\varphi^\mu g_{\mu\nu}\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^\lambda}=g^{\varkappa\lambda}f_{\lambda\mu}\varphi_\nu\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}$$

$$+g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}+g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}-g^{\varkappa\lambda}\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\frac{\partial g^{\nu\mu}}{\partial x^\varkappa}$$

$$=g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\left(f_{\lambda\mu}\varphi_\nu+\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\mu}-\varphi_\nu\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\right)$$

$$=2\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\varkappa}\left(\varphi_\lambda\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\varphi_\nu f_{\lambda\mu}\right).$$

Die anderen:

$$-\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}+\frac{1}{2}\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}-g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\mu}\varphi_{\varrho}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\lambda\nu}}{\partial x^{\mu}}$$

$$-g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\nu}\varphi_{\varrho}\frac{\partial g^{\mu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}+g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\mu}\varphi_{\varrho}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}=-\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}$$

$$+\frac{1}{2}\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}-g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\mu}g_{\varrho\sigma}\varphi^{\sigma}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g^{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}\ ^{1})$$

$$-g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\nu}g_{\varrho\sigma}\varphi^{\sigma}\frac{\partial g^{\mu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}\ ^{2})+g^{\varkappa\lambda}\varphi^{\mu}g_{\varrho\sigma}\varphi^{\sigma}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}\ ^{1})$$

$$=-\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\Big(\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}-\frac{1}{2}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}+g^{\mu\sigma}g_{\varrho\lambda}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\mu}}\frac{\partial g_{\nu\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}$$

$$+g^{\mu\sigma}g_{\varrho\lambda}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\mu}}\frac{\partial g_{\varkappa\sigma}}{\partial x^{\nu}}-g^{\mu\sigma}g_{\varrho\lambda}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\mu}}\frac{\partial g_{\varkappa\nu}}{\partial x^{\sigma}}\Big)=-\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\Big[\frac{1}{2}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\Big(\frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}}$$

$$+\frac{\partial g_{\mu\lambda}}{\partial x^{\nu}}-\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}\Big)+g_{\varrho\lambda}\frac{\partial g^{\nu\varrho}}{\partial x^{\mu}}g^{\mu\sigma}\Big(\frac{\partial g_{\nu\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}+\frac{\partial g_{\varkappa\sigma}}{\partial x^{\nu}}-\frac{\partial g_{\varkappa\nu}}{\partial x^{\sigma}}\Big)\Big]$$

$$=-\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\Big(\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\begin{bmatrix}\mu\nu\\ \lambda\end{bmatrix}-2g^{\nu\varrho}\frac{\partial g_{\varrho\lambda}}{\partial x^{\mu}}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\Big)=2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\Big(\begin{Bmatrix}\varrho\varkappa\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\varrho\nu}\begin{bmatrix}\mu\nu\\ \lambda\end{bmatrix}$$

$$+g^{\nu\varrho}\Big(\begin{bmatrix}\varrho\mu\\ \lambda\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\lambda\mu\\ \varrho\end{bmatrix}\Big)\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\Big)=2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\Big(\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}+2g^{\varrho\nu}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\mu\varrho\\ \lambda\end{bmatrix}\Big)$$

$$=4\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\varrho\nu}\Big(\begin{bmatrix}\lambda\mu\\ \varrho\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\varrho\mu\\ \lambda\end{bmatrix}\Big)-2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}$$

$$=4\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\varrho\nu}\frac{\partial g_{\varrho\lambda}}{\partial x^{\mu}}-2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}=-4\varphi^{\varkappa}\varphi_{\varrho}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\frac{\partial g^{\varrho\nu}}{\partial x^{\mu}}$$

$$-2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}=-2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}-4\varphi^{\varkappa}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\frac{\partial\varphi^{\nu}}{\partial x^{\mu}}$$

$$+4\varphi^{\varkappa}\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\lambda\nu}\frac{\partial\varphi_{\lambda}}{\partial x^{\mu}}=2\frac{\partial\varphi^{\mu}}{\partial x^{\nu}}\frac{\partial\varphi^{\nu}}{\partial x^{\mu}}-2\Big(\frac{\partial\varphi^{\mu}}{\partial x^{\nu}}+\begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \mu\end{Bmatrix}\varphi^{\varkappa}\Big)\Big(\frac{\partial\varphi^{\nu}}{\partial x^{\mu}}$$

$$+\begin{Bmatrix}\lambda\mu\\ \nu\end{Bmatrix}\varphi^{\lambda}\Big)+4\varphi^{\varkappa}\begin{Bmatrix}\varkappa\varrho\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\nu\varrho}\frac{\partial\varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}.$$

Hierzu füge man den oben erhaltenen Wert:

$$2g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^{\varkappa}}\Big(\varphi_{\lambda}\frac{\partial\varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}+\varphi_{\nu}f_{\lambda\mu}\Big)=-2g^{\varkappa\lambda}\Big[\begin{Bmatrix}\varkappa\varrho\\ \mu\end{Bmatrix}g^{\varrho\nu}$$

$$+\begin{Bmatrix}\varkappa\varrho\\ \nu\end{Bmatrix}g^{\varrho\mu}\Big]\Big(\varphi_{\lambda}\frac{\partial\varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}+\varphi_{\nu}f_{\lambda\mu}\Big)$$

---

[1]) Ersatz der Indizes $\varkappa\lambda\mu\sigma$ durch $\mu\sigma\varkappa\lambda$.

[2]) Ersatz der Indizes $\varkappa\lambda\mu\nu\sigma$ durch $\mu\sigma\nu\varkappa\lambda$.

und erhält:

$$2\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu}\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} - 2\left(\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa\right)\left(\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} + \left\{\begin{matrix}\lambda\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\}\varphi^\lambda\right)$$
$$+ 2\,g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} - 2\,g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \nu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\mu}\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} - 2\,g^{\varkappa\lambda}\Big[\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}$$
$$+ \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \nu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\mu}\Big]\varphi_\nu f_{\lambda\mu} = 2\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu}\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} - 2\left(\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa\right)\left(\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu}\right.$$
$$\left. + \left\{\begin{matrix}\lambda\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\}\varphi^\lambda\right) + 2\,g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} - 2\,g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu}$$
$$- 2\,g^{\varkappa\lambda}\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}\varphi_\nu f_{\lambda\mu} - 2\,g^{\varkappa\lambda}\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}g^{\varrho\nu}\varphi_\mu f_{\lambda\nu} = 2\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu}\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu}$$
$$- 2\left(\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa\right)\left(\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} + \left\{\begin{matrix}\lambda\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\}\varphi^\lambda\right)$$
$$- 2\,g^{\varkappa\lambda}g^{\varrho\nu}\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}(\varphi_\lambda f_{\mu\nu} + \varphi_\nu f_{\lambda\mu} + \varphi_\mu f_{\lambda\nu}).$$

Wegen der Symmetrie von $\varkappa$ und ϱ in $\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}$ und der Antisymmetrie der Klammer in λ und ν verschwindet das letzte Glied. Es bleibt also nur

$$2\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu}\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} - 2\left(\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa\right)\left(\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} + \left\{\begin{matrix}\lambda\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\}\varphi^\lambda\right) \qquad (9_{3,4})$$

übrig. Dazu tritt der Faktor $-\frac{1}{2}\frac{e^2}{m^2 - e^2\mathfrak{P}}$. Faßt man alles zusammen, so erhält man schließlich:

$$\Omega - \mathfrak{K} = 2\,\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\,\lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}\;^{1)}$$
$$+ g^{\mu\nu}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu}\;^{1)} + \frac{e^2}{m^2 - e^2\mathfrak{P}}\Big(\mathfrak{Div}^2\,\varphi$$
$$+ 2\,\varphi^\nu\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^\nu} + \Big[\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa\Big]\Big[\frac{\partial \varphi^\nu}{\partial x^\mu} + \left\{\begin{matrix}\lambda\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\}\varphi^\lambda\Big]\Big)^{2)}$$
$$+ \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\varkappa}\Big(\frac{e^2}{m^2 - e^2\mathfrak{P}}\Big)^2\Big[\frac{1}{4}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\lambda} + \varphi^\varkappa\,\mathfrak{Div}\,\varphi\Big]^{3)} + \frac{1}{4}\frac{e^4\,\mathfrak{P}}{m^2(m^2 - e^2\mathfrak{P})}\mathfrak{f}^{2\,4)}$$
$$- \frac{1}{2}\frac{e^4}{m^2(m^2 - e^2\mathfrak{P})}g^{\varkappa\nu}\varphi^\lambda f_{\lambda\varkappa}\varphi^\mu f_{\mu\nu}\;^{4)}. \qquad (10)$$

---

[1]) Aus (9_1).
[2]) Zusammengefaßt aus (9_2) und $(9_{3,4})$.
[3]) Der Rest von (9_{2-4}).
[4]) Die beiden unterstrichenen skalaren Glieder von S. 265 und 266.

Nun ist

$$2\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{lg}\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\cdot\mathfrak{P}} = \mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{lg}\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\mu}\sqrt{G}\,g^{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{lg}\left(1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}\right)}{\partial x^\nu}$$

$$= -\frac{e^2}{m^2\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\mu}\sqrt{G}\,\frac{g^{\mu\nu}}{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$= -\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\cdot\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\mu}\sqrt{G}\,g^{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\nu} - \left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$= -\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{P} - \left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2(\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{P})^2,$$

$$g^{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{lg}\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\frac{\partial \mathfrak{lg}\sqrt{1-\frac{e^2}{m^2}\mathfrak{P}}}{\partial x^\nu} = \frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2 g^{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\mu}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\nu}$$

$$= \frac{1}{4}\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2(\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{P})^2,$$

$$g^{\varkappa\nu}f_{\lambda\varkappa}f_{\mu\nu} = \frac{1}{4}g_{\lambda\mu}\mathfrak{f}^2 - S_{\lambda\mu}\,^{1}).$$

Ferner werde die kovariante Ableitung $\frac{\partial \varphi^\mu}{\partial x^\nu} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\nu\\ \mu\end{matrix}\right\}\varphi^\varkappa$ mit φ^μ_ν bezeichnet. Man erhält dann als Schlußgleichung:

$$\mathfrak{O} = \mathfrak{K} - \frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\left[\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{P} - \mathfrak{Div}^2\,\varphi - 2\,\varphi^\nu\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^\nu} - \varphi^\mu_\nu\,\varphi^\nu_\mu\right]$$
$$+\left(\frac{e^2}{m^2-e^2\mathfrak{P}}\right)^2\left[\varphi^\nu\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x^\nu}\cdot\mathfrak{Div}\,\varphi - \frac{1}{2}(\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{P})^2\right]$$
$$+\frac{1}{4}\frac{e^4}{m^2(m^2-e^2\mathfrak{P})}\left[\frac{1}{2}\mathfrak{P}\mathfrak{f}^2 + 2\,\varphi^\mu\varphi^\nu S_{\mu\nu}\right]. \qquad (11)$$

Wie man sieht, wird der Bau des Krümmungsskalars bei der veränderten Maßvorschrift 4 recht verwickelt. Dabei ist noch nicht einmal auf die Eichinvarianz Rücksicht genommen. Ob sich durch Einsetzen dieser Invariante $\mathfrak{O}$ in die Weltfunktion einfache Feldgleichungen erzielen lassen, wäre noch zu untersuchen. Immerhin dürfte es nicht ohne Interesse gewesen sein zu zeigen, wie die einfache Abänderung der Maßvorschrift nach Gleichung (4) eine durchgreifende Änderung des Krümmungsskalars herbeiführt und eine ganze Reihe neuer Invarianten in ihn eintreten läßt.

[1]) Vgl. E. Reichenbächer, Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals usw., ZS. f. Phys. **22**, 157, 1924, S. 167 (9).

Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten.

[Zweite Mitteilung[1]).]

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Die Prüfung der mathematisch-physikalischen Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten, die in I entwickelt und teilweise auf Grund der experimentellen Daten behandelt worden ist, wird hier weiter durchgeführt. Es zeigt sich selbstverständlich auch hier zwischen dem mathematisch auf Grund der Kompressibilitätskoeffizienten einerseits und der auf Grund des Beobachtungsmaterials direkt ermittelten Werte der Ausdehnungskoeffizienten andererseits die vollständige Übereinstimmung.

In der ersten Mitteilung haben wir die mathematisch-physikalische Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten streng entwickelt und auf Grund des von Amagat vorliegenden Beobachtungsmaterials bestätigt bzw. durchgeprüft.

Jetzt handelt es sich um die weitere Prüfung der erwähnten mathematisch-physikalischen Beziehung bzw. seiner Näherungen. Wir werden uns auch in dieser Mitteilung ausschließlich Amagatscher Messungen bedienen. Zugleich werden aber auch die Kompressibilitätskoeffizienten für andere Druckintervalle sowie Ausdehnungskoeffizienten bei anderen Drucken (was man bei Amagat nicht findet) gegeben, und zwar für vier Flüssigkeiten, nämlich für Wasser, Äthylalkohol, Äthyläther und Aceton.

Wasser. Um die Werte der Ausdehnungskoeffizienten für die höheren Drucke 150, 250, . . ., 950 Atm. berechnen zu können, müssen uns die Werte der Kompressibilitätskoeffizienten für die Druckintervalle 50 bis 150, 150 bis 250, . . ., 850 bis 950 Atm. bekannt sein. Da diese in den Amagatschen Arbeiten[2]) nicht angegeben sind, so führen

---

[1]) Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **37**, 458—468, 1926, abgedruckt; wir werden sie hier kurz mit I bezeichnen. — Berichtigung eines Schreibfehlers in der Formel (13) in I: Der Subtrahend im Zähler des dort stehenden Bruches muß lauten:

$$e^{-\bar{\chi}_{1-2\cdot1}(p_2-p_1)} \quad \text{statt} \quad e^{-\bar{\chi}_{1-2\cdot2}(p_2-p_1)}.$$

[2]) E. H. Amagat, C. R. **116**, 41—44, 1893; Ann. chim. phys. (6) **29**, 505—574, 1893.

Tabelle 1.

Druck-intervall in Atm.	Kompressibilitätskoeffizienten des Wassers, berechnet nach der Gleichung $\chi = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}$ für verschiedene Druckintervalle und Temperaturen.											
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	198°
50—150	498.10^{-7}	467.10^{-7}	450.10^{-7}	437.10^{-7}	440.10^{-7}	433.10^{-7}	441.10^{-7}	449.10^{-7}	—	—	476.10^{-7}	806.10^{-7}
150—250	485	458	436	428	420	421	421	434	443.10^{-7}	—	463	787
250—350	475	448	430	418	409	409	410	414	430	—	454	749
350—450	460	434	421	409	401	400	402	403	414	431.10^{-7}	439	701
450—550	446	427	407	398	397	397	388	394	401	414	427	661
550—650	436	410	400	391	387	381	387	385	395	399	408	639
650—750	422	401	391	379	377	374	376	377	382	387	390	616
750—850	413	395	381	375	369	369	366	371	366	377	396	592
850—950	—	384	367	368	356	353	359	362	366	368	375	577

Tabelle 2.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall		Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall	
	0 bis 100°	0 bis 198°		0 bis 100°	0 bis 198°
50	432.10^{-6}	790.10^{-6}	550	443.10^{-6}	712.10^{-6}
150	434	772	650	446	700
250	436	754	750	449	688
350	438	738	850	451	677
450	441	724	950	—	—

Tabelle 3.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des									
	0 bis 10°		10 bis 20°		20 bis 30°		30 bis 40°		40 bis 50°	
	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach (19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach (19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach (19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach (19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach (19) in I . 10^{-6}
50	26	—	156	—	259	—	348	—	423	—
150	57	57	173	173	272	272	346	345	430	430
250	84	84	195	195	280	280	354	354	429	429
350	111	111	214	213	293	292	363	363	430	429
450	137	137	227	227	305	305	372	371	431	431
550	156	156	246	247	314	314	374	373	431	431
650	183	182	257	256	323	323	378	378	437	437
750	203	204	267	267	335	335	380	380	441	440
850	221	221	281	281	342	341	386	386	442	441
950	—	—	—	298	—	341	—	398	—	445

Tabelle 4.

Druck-intervall in Atm.	Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten des Alkohols, berechnet nach (4) in I für verschiedene Druckintervalle und Temperaturen						
	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
50—150	$88{,}8 . 10^{-6}$	$99{,}9 . 10^{-6}$	$113{,}4 . 10^{-6}$	$130{,}8 . 10^{-6}$	$147{,}2 . 10^{-6}$	—	—
150—250	81,4	90,9	101,9	115,1	129,5	$148{,}4 . 10^{-6}$	—
250—350	74,9	83,6	91,0	101,8	115,9	130,1	$289{,}2 . 10^{-6}$
350—450	71,3	76,2	83,8	93,1	103,7	115,7	241,9
450—550	65,5	70,6	78,5	85,0	92,3	104,6	198,5
550—650	61,8	68,0	74,0	78,7	85,4	96,1	173,1
650—750	57,9	63,3	67,4	75,3	80,0	90,2	146,3
750—850	55,1	60,5	64,7	69,8	74,6	81,2	135,1
850—950	54,3	56,7	61,0	65,2	70,1	76,9	126,1

Tabelle 6

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten					
	0 bis 20°		20 bis 40°		40 bis 60°	
	gefunden	berechnet nach (19) in I	gefunden	berechnet nach (19) in I	gefunden	berechnet nach (19) in I
50	$103{,}5 . 10^{-5}$	—	$110{,}0 . 10^{-5}$	—	$121{,}6 . 10^{-5}$	—
150	97,8	$97.9 . 10^{-5}$	102,9	$103{,}2 . 10^{-5}$	112,0	$112{,}9 . 10^{-5}$
250	93,0	93,0	97,1	97,4	104,8	105,4
350	88,6	88,6	93,2	93,4	98,8	99,4
450	86,1	86,1	89,2	89,4	93,9	94,1
550	83,5	83,5	85,1	85,2	90,3	90,6
650	80,3	80,4	81,9	82,1	87,7	87,9
750	77,6	77,6	79,8	79,8	83,5	83,7
850	74,9	74,9	77,5	77,7	80,7	80,9
950	73,7	73,7	75,3	75,3	78,5	78,6

lle 3.

ten des Wassers im Temperaturintervall

50 bis 60°		60 bis 70°		70 bis 80°		80 bis 90°		90 bis 100°		100 bis 198°	
gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(19) in I . 10^{-6}	gefunden . 10^{-6}	berechn. nach(18) in I . 10^{-6}
494	—	563	—	—	—	—	—	—	—	1156	—
487	486	555	555	619	—	—	—	—	—	1117	1117
487	487	542	542	610	610	—	—	—	—	1079	1079
486	486	537	538	594	594	655	—	701	—	1045	1044
484	484	537	536	584	583	638	638	693	693	1014	1014
494	493	531	531	577	577	624	625	680	680	987	986
488	488	533	533	567	567	621	620	670	671	960	960
486	486	532	532	562	562	615	616	668	667	934	933
489	489	527	527	568	567	604	604	648	649	911	911
—	483	—	524	—	564	—	602	—	641	—	—

Tabelle 5.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Alkohols im Temperaturintervall		
	0 bis 80°	0 bis 100°	0 bis 198°
50	$116{,}8 \cdot 10^{-5}$	—	—
150	108,8	$114{,}5 \cdot 10^{-5}$	—
250	102,3	107,1	$148{,}5 \cdot 10^{-5}$
350	96,8	101,0	134,7
450	92,4	96,1	123,9
550	88,6	91,9	115,6
650	85,2	88,1	108,7
750	82,3	84,6	103,3
850	79,7	81,8	98,4
950	77,6	79,4	94,1

le 6.

ten des Alkohols im Temperaturintervall

60 bis 80°		80 bis 100°		100 bis 198°	
gefunden	berechnet nach (19) in I	gefunden	berechnet nach (19) in I	gefunden	berechnet nach (18) in I
$132{,}1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—
122,7	$123{,}9 \cdot 10^{-5}$	$137{,}4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
114,5	115,5	126,2	$127{,}9 \cdot 10^{-5}$	$190{,}8 \cdot 10^{-5}$	—
106,6	107,4	117,9	119,1	169,1	$168{,}7 \cdot 10^{-5}$
100,6	101,3	111,0	111,9	152,2	153,1
95,5	96,9	104,9	104,8	139,7	139,7
90,9	92,1	99,8	99,5	129,7	129,6
88,2	88,5	94,0	94,7	122,3	122,3
85,5	85,8	90,3	90,7	115,4	115,4
82,8	83,0	86,5	86,9	109,2	109,1

Tabelle 7.

Druck in Atm.	Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten des Äthers, berechnet nach (4) in I für verschiedene Druckintervalle und Temperaturen							
	0°	20°	40°	60°	80°	100°	138°	198°
50—150	$129{,}8 \cdot 10^{-6}$	$154{,}7 \cdot 10^{-6}$	$191{,}2 \cdot 10^{-6}$	$234{,}9 \cdot 10^{-6}$	$294{,}7 \cdot 10^{-6}$	$368{,}9 \cdot 10^{-6}$	—	—
150—250	113,9	136,0	159,5	189,9	226,4	271,7	$390{,}8 \cdot 10^{-6}$	$746{,}5 \cdot 10^{-6}$
250—350	104,8	119,5	139,2	162,5	191,9	218,4	291,7	482,0
350—450	93,3	107,5	122,0	140,6	160,0	181,0	235,9	352,1
450—550	86,7	97,3	110,3	124,7	140,2	162,4	196,8	264,2
550—650	80,0	89,8	100,2	112,1	123,4	139,0	172,9	225,2
650—750	75,2	83,2	92,9	101,2	112,0	124,3	146,7	193,1
750—850	70,4	76,5	84,4	94,0	104,2	114,0	135,5	170,7
850—950	66,5	72,8	78,8	86,6	95,1	101,4	120,0	155,3

Tabelle 8.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Äthers im Temperaturintervall					
	0 bis 40°	0 bis 60°	0 bis 80°	0 bis 100°	0 bis 138°	0 bis 198°
50	$159{,}9 \cdot 10^{-5}$	$169{,}7 \cdot 10^{-5}$	$180{,}9 \cdot 10^{-5}$	$193{,}1 \cdot 10^{-5}$	—	—
150	143,6	150,5	157,5	164,9	$182{,}0 \cdot 10^{-5}$	$224{,}3 \cdot 10^{-5}$
250	131,6	136,8	141,8	146,7	157,3	179,6
350	122,5	126,4	129,7	133,7	140,9	154,2
450	115,0	117,9	120,5	123,8	128,7	137,4
550	108,8	111,1	113,2	115,3	119,3	126,1
650	103,6	105,4	107,3	108,8	111,5	117,0
750	99,0	100,8	102,3	103,3	105,6	109,7
850	95,3	96,7	97,8	98,5	100,2	103,6
950	92,1	93,1	93,9	94,7	95,8	98,2

Tabelle 9.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Äthers im Temperaturintervall													
	0 bis 20°		20 bis 40°		40 bis 60°		60 bis 80°		80 bis 100°		100 bis 138°		138 bis 198°	
	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (19) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (19) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (18) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (18) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (18) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (18) in I . 10^{-5}	gefunden . 10^{-5}	berechn. nach (12) in I . 10^{-5}
50	151,1	—	168,7	—	189,4	—	214,5	—	241,7	—	—	—	—	—
150	138,3	138,6	149,0	150,4	164,3	164,1	178,6	178,0	194,4	193,6	227,2	—	321,4	—
250	126,9	127,2	136,2	137,2	147,1	147,0	156,9	156,6	166,2	165,9	185,2	184,2	230,8	231,0
350	119,4	119,5	125,7	126,3	134,0	134,1	139,8	139,5	149,7	149,7	160,0	159,6	184,8	184,8
450	112,1	112,3	117,9	118,4	123,7	123,8	128,4	128,2	136,9	136,8	141,6	141,5	157,4	157,4
550	106,7	106,8	111,0	111,4	115,7	115,7	119,5	119,3	123,7	123,8	129,9	129,9	141,6	141,6
650	101,7	101,8	105,4	105,8	109,2	109,1	112,9	113,0	114,5	114,5	118,9	118,7	129,5	129,7
750	97,6	97,7	100,3	100,5	104,6	104,4	106,8	106,8	107,3	107,6	111,5	111,2	119,2	119,3
850	94,5	94,5	96,1	96,3	99,4	99,2	101,0	101,0	101,6	101,5	104,6	104,7	111,3	111,3
950	91,3	91,3	92,9	93,1	95,1	95,3	96,2	96,3	97,9	97,7	98,7	98,7	103,7	103,8

Tabelle 10.

Druckintervall in Atm.	Mittl. Kompressibilitätskoeffizienten des Acetons, ber. nach (4) in I für versch. Druckintervalle u. Temper.		Druckintervall in Atm.	Mittl. Kompressibilitätskoeffizienten des Acetons, ber. nach (4) in I für versch. Druckintervalle u. Temper.		Druckintervall in Atm.	Mittl. Kompressibilitätskoeffizienten des Acetons, ber. nach (4) in I für versch. Druckintervalle u. Temper.	
	0°	35,05°		0°	35,05°		0°	35,05°
1— 400	$86{,}2 \cdot 10^{-6}$	$108{,}8 \cdot 10^{-6}$	1— 500	$83{,}3 \cdot 10^{-6}$	$105{,}0 \cdot 10^{-6}$	1— 700	$77{,}8 \cdot 10^{-6}$	$97{,}8 \cdot 10^{-6}$
400— 800	65,0	80,8	500—1000	59,7	73,2	700—1400	52,2	61,8
800—1200	52,6	62,7	1000—1500	47,8	55,5	1400—2100	40,5	45,3
1200—1600	45,4	51,9	1500—2000	40,4	44,8	2100—2800	33,7	36,7
1600—2000	39,8	43,9	2000—2500	35,3	38,7	—	—	—
2000—2400	35,6	39,2	—	—	—	—	—	—
2400—2800	32,7	35,5	—	—	—	—	—	—

Tabelle 11.

Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Acetons im Temperaturintervall 0 bis 35,05°		Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Acetons im Temperaturintervall 0 bis 35,05°		Druck in Atm.	Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Acetons im Temperaturintervall 0 bis 35,05°	
	gefunden	berechnet nach (19) in I		gefunden	berechnet nach (19) in I		gefunden	berechnet nach (19) in I
1	$143{,}5.10^{-5}$	—	1	$143{,}5.10^{-5}$	—	1	$143{,}5.10^{-5}$	—
400	116,6	$117{,}8.10^{-5}$	500	111,2	$112{,}6.10^{-5}$	700	101,8	$103{,}6.10^{-5}$
800	97,9	98,6	1000	91,3	91,9	1400	82,2	82,6
1200	86,0	86,4	1500	80,0	80,3	2100	72,3	72,6
1600	78,5	78,6	2000	73,7	73,7	2800	66,2	66,3
2000	73,7	73,8	2500	68,8	68,8	—	—	—
2400	69,5	69,6	—	—	—	—	—	—
2800	66,2	66,3	—	—	—	—	—	—

wir sie hier in der Tabelle 1 an. Es muß aber sofort erwähnt werden, daß die in der Tabelle 1 angegebenen Kompressibilitätskoeffizienten nicht nach der Gleichung (4) in I, wie das bei den anderen Flüssigkeiten der Fall ist, sondern nach dem Amagatschen Näherungsverfahren $\left(\chi = -\frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p}\right)$ berechnet sind. Wir haben nämlich schon in I erwähnt, daß für Wasser der Unterschied zwischen den nach der Näherungsgleichung $\chi = -\frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p}$ und den nach der strengen Gleichung (4) in I berechneten Werten der Kompressibilitätskoeffizienten sehr klein ist.

In der Tabelle 2 sind die mittleren Ausdehnungskoeffizienten gegeben, die zur Berechnung der letzten Spalte der Tabelle 3 dienten.

Schließlich gibt Tabelle 3 die ermittelten [d. h. nach der Gleichung (2) in I auf Grund der experimentellen Daten direkt berechneten] sowie die nach der Gleichung (19) in I mittels Kompressibilitätskoeffizienten berechneten Ausdehnungskoeffizienten bei dem höheren Druck. So sind in der letzten Zeile der Tabelle auch diejenigen Ausdehnungskoeffizienten angegeben, welche man direkt (d. h. auf Grund der Amagatschen Messungen) nicht ermitteln kann, da in ihnen der Wert von $v_{950.0}$ fehlt. Auf Grund der bisherigen Ausführungen und Ergebnisse darf man behaupten, daß sie vollkommen dem wirklichen Stande entsprechen.

Äthylalkohol. Als Ergänzung zu den Tabellen 4, 5 und 6 in I dienen unsere Tabellen 4, 5 und 6 in der vorliegenden Mitteilung. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt die Tabelle 6, in welcher sich auch Hinweise auf die Gleichungen befinden, auf Grund welcher die einzelnen Spalten berechnet sind.

Als Hilfstabellen zu diesen Berechnungen dienen die Tabellen 4 und 5, welche zugleich die Kompressibilitäts- bzw. Ausdehnungskoeffizienten enthalten, die bei Amagat (d. h. in seinen Abhandlungen) nicht gegeben sind.

Äthyläther. Die Berechnungen für die Ausdehnungskoeffizienten sind in der Tabelle 9 enthalten, während die Tabellen 7 und 8 als Hilfstabellen zu diesen Berechnungen dienten. Sämtliche Ausdehnungskoeffizienten in den Tabellen 8, und in 9 diejenigen, die in der Spalte unter der Bezeichnung „gefunden" aufgeführt sind, sind nach der Gleichung (2) in I auf Grund der experimentellen Daten direkt ermittelt. Die Kompressibilitätskoeffizienten in der Tabelle 7 sind nach der Gleichung (4) in I auf Grund der experimentellen Angaben von Amagat berechnet.

Aceton. Sowohl die auf Grund der Beobachtungen von Amagat direkt ermittelten als auch indirekt auf Grund der Kompressibilitätskoeffizienten berechneten Ausdehnungskoeffizienten enthält die Tabelle 11, während die Tabelle 10 als Hilfstabelle zu den erwähnten indirekten Berechnungen dient.

Zagreb, Oktober 1926.

Über die Zerstreuung und Polarisation des Lichtes in dispersem Kohlenstoff.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Die vorliegende Arbeit gibt eine Zusammenstellung der Beobachtungsresultate über die Lichtzerstreuung und Polarisation in dispersem Kohlenstoff in verschiedenen Fällen (in der Flamme, in der Wassersuspension und bei diffuser Reflexion an Rußschichten). Diese Ergebnisse werden mit der Theorie verglichen.

Es sind viele Arten dispersen Kohlenstoffs bekannt, in denen die Teilchen von nahezu derselben Struktur sein müssen. So z. B. in Flammen, bei Rußschichten und bei Wassersuspension von Ruß (Tusche) muß erwartet werden, daß alle diese drei Arten aus ähnlichen Elementen bestehen, da die beiden letztgenannten aus dem ersten, also aus der Flamme, erhalten werden.

Da die Absorption des Lichtes beim Kohlenstoff außerordentlich groß ist, so kann die mehrfache Lichtzerstreuung in dispersem Kohlenstoff kaum eine bedeutende Rolle spielen. Sofern aber die Sekundärstrahlung ausgeschlossen ist, kann die Lichtzerstreuung nur von den optischen Eigenschaften einzelner Elemente, und nicht von ihrer Konzentration abhängig sein. Deshalb ist zu erwarten, daß in allen obengenannten Fällen von dispersem Kohlenstoff eine gewisse Ähnlichkeit in der Zerstreuung des Lichtes herrschen muß. Die Tatsache, daß in der Flamme die Temperatur groß ist, wird hieran wenig ändern, da die optischen Konstanten der Kohle nur einen geringen Gang mit der Temperatur aufweisen. Insbesondere muß die Polarisation ähnlich verlaufen, weil dabei nur die Art, aber nicht die Zahl der streuenden Zentren von Bedeutung ist. Deshalb wenden wir uns zuerst der Polarisation zu. Am bequemsten und am interessantesten ist es, die Abhängigkeit der relativen Polarisation R des gestreuten Lichtes vom Ablenkungswinkel Θ zu betrachten. Entsprechende Zahlen können für Flammen aus der Arbeit von Senftleben und Benedict[1]) entnommen werden Den Zahlen, welche sie erhalten haben, entsprechen die Punkte in der Fig. 1. Außerdem sind in derselben Figur Punkte gegeben, welche der diffusen Reflexion an Ruß und der Zerstreuung des Lichtes in Tusche entsprechen.

Die Beobachtungsergebnisse über die Polarisation des Lichtes bei Reflexion an Ruß sind einer Arbeit entnommen, die ich in Gemeinschaft mit

[1]) H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919.

Woronkoff[1]) ausführte. In dieser Arbeit sind die Werte von R als Funktion vom Einfallswinkel i und vom Reflexionswinkel r gegeben. Aus den Werten von i und r kann leicht Θ ermittelt werden.

Es ist nämlich:

$$\pi - (i + r) = \Theta.$$

Dementsprechend kann R als Funktion von Θ bestimmt werden, was in der Tabelle 1 aufgeführt ist. In derselben Tabelle sind noch die Zahlen von R vorgeführt, die nach den bekannten Formeln von Mie[2]) berechnet sind. Dabei ist angenommen worden, daß der Teilchendurchmesser 0,36, ebenso wie bei Senftleben und Benedict, der Wellenlänge λ des Lichtes gleich ist. Alle optischen Konstanten von Kohle sind auch derselben Arbeit entnommen.

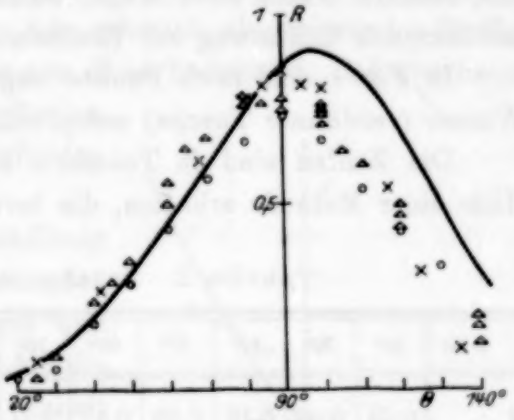


Fig. 1.
○ in Tusche,
△ bei Reflexion an Ruß,
× in der Flamme,
——— theoretische Kurve.

Tabelle 1.

$\Theta =$	25°	30°	40°	45°	50°	60°	65°	70°	80°	85°	90°	100°	105°	110°	120°	140°	i
$R_{beob.}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,64	0,60	0,44	0,13	0°
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77	0,78	0,71	—	—	0,44	0,18	20
	—	—	—	—	—	—	0,65	0,69	0,79	—	—	0,76	—	—	0,50	0,20	40
	—	—	—	0,29	0,35	0,50	—	—	0,77	—	—	0,75	—	—	0,47	—	60
	0,04	0,10	0,24	—	—	0,56	—	—	0,79	—	—	0,74	—	—	—	—	80
$R_{ber.}$	0,07	0,11	0,19	0,25	0,31	0,45	0,52	0,60	0,75	0,82	0,87	0,90	0,88	0,83	0,70	0,32	—

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, fallen die Experimentalpunkte für die Flamme und für Reflexion sehr gut zusammen und weisen dieselben Abweichungen von den theoretischen Werten von R auf. Wie es auch zu erwarten war, ist die Verschiedenheit der λ bei der Flamme (491 mμ) und bei der Reflexion (570 mμ) wenig zu bemerken, wahrscheinlich wegen des großen Beobachtungsfehlers.

Alles Gesagte zeigt, daß im Falle von Ruß die diffuse Reflexion nicht nur durch die Reflexion an Elementarspiegeln[3]), sondern auch

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924. (In den Tabellen steht p statt R.)
[2]) G. Mie, Ann d. Phys. **25**, 428, 1908.
[3]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

durch die Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien erklärt werden kann. Diese beiden Erklärungsweisen schließen selbstverständlich einander nicht aus, sondern bilden zwei Wege, welche von verschiedenen Seiten her zur annähernden Erklärung der Erscheinung führen.

In Fig. 1 sind noch Punkte angegeben, die einer Rußsuspension in Wasser (verdünnte Tusche) entsprechen.

Die Zahlen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Diese Zahlen sind mit Hilfe einer Methode erhalten, die bereits von mir beschrieben ist [1]).

Tabelle 2. Tusche, mit Wasser verdünnt.

$\Theta =$	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°
R . .	0,03	0,07	0,18	0,29	0,43	0,57	0,67	0,73	0,67	0,53	0,43	0,33	0,20

Die in Tabelle 2 gegebenen Werte von R sind für $\lambda = 550\,m\mu$ erhalten. Obwohl in Wasser der relative Brechungskoeffizient von Kohle ein anderer ist als in der Luft, weist auch hier R dieselbe Abhängigkeit von Θ auf, wie in den beiden ersten Fällen. Es muß bemerkt werden, daß die Änderungen des Brechungskoeffizienten bei so kleinen Teilchen den Gang der Kurve nur wenig ändern können [2]).

Aus den betrachteten Tatsachen folgt, daß die Teilchen von Kohle in den drei genannten Fällen sehr klein sind (etwa $^1/_3$ der Wellenlänge des Lichtes). Da aber bei mikroskopischer Messung die mittlere Teilchengröße bei Ruß und Tusche größer ausfällt [etwas größer als die Wellenlänge] [3]), so muß angenommen werden, daß diese Teilchen von Ruß und Tusche aus kleineren Elementen bestehen. Diese Elemente sind so lose miteinander gebunden, daß ihre optischen Eigenschaften dadurch nicht geändert werden.

Außerdem weist das Experiment in den drei betrachteten Fällen immer dieselben Abweichungen von der Theorie auf. In Fig. 1 ist nämlich das Maximum für R etwas herabgedrückt und in der Richtung nach kleineren Θ verschoben. Diese Erscheinung kann auf die Wirkung der Sekundärstrahlung zurückgeführt werden. Das mehrfach gestreute Licht muß unpolarisiert sein; außerdem muß dieses Licht gleichmäßiger über alle Θ verteilt sein als das nur einmal gestreute. Deshalb müssen die Werte von R verkleinert sein, insbesondere bei größeren Θ, wo das

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926.
[2]) Vgl. die Kurven von H. Blumer, ebenda **32**, 119, 1925; **33**, 304, 1926.
[3]) G. I. Pokrowski, ebenda **30**, 66, 1924.

einmal gestreute Licht relativ schwächer ist (wie es weiter ersichtlich sein wird). Dadurch entsteht aber die erwähnte Verschiebung des Maximums von R. Eine ähnliche Erscheinung ist auch bei diffuser Reflexion zu bemerken [1]). In Fällen von schwach absorbierenden Stoffen ist die Verschiebung des Maximums von R so bedeutend, daß überhaupt keine Analogie zwischen diffuser Reflexion und Zerstreuung in Suspensionen gefunden werden kann [2]).

In Fig. 2 ist die Zusammenstellung der gesamten Intensitäten J des gestreuten Lichtes in den Fällen von Flamme und Tusche gegeben. Die Werte von J für die Flamme sind der schon erwähnten Arbeit von Senftleben und Benedict entnommen. Für Tusche dagegen wurde eine besondere Messung ausgeführt. Die Apparatur war dabei ähnlich derjenigen, welche von mir bei Polarisationsmessungen an Suspensionen verwendet wurde [3]), doch stand an Stelle des Spektrophotometers ein Webersches Photometer. Die Beobachtungen und Rechnungen wurden dabei nach derselben Methode ausgeführt wie bei der Erforschung der Lichtzerstreuung in Luft. Selbstverständlich war eine solche Methode nur für sehr kleine Konzentrationen der dispersen Kohle erlaubt.

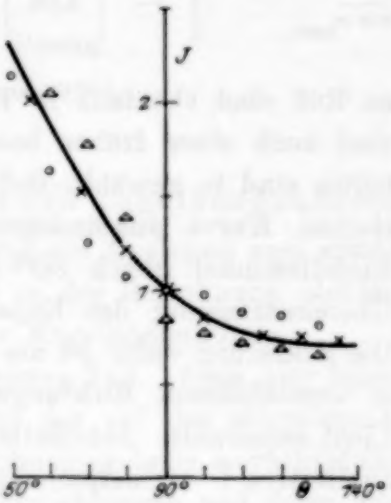


Fig. 2.
○ in Tusche,
△ bei Reflexion an Ruß,
× in der Flamme,
——— theoretische Kurve.

Die Zusammenstellung der beobachteten Werte von J (in relativen Einheiten) mit den nach Mie für den Fall der Flamme berechneten ist in Tabelle 3 gegeben.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, haben wir hier wenigstens eine qualitative Übereinstimmung zwischen der Lichtzerstreuung in Flamme und in Tusche [4]). Entsprechende Werte der relativen Oberflächenhelligkeit $\left(\frac{J}{\cos r}\right.$ anstatt J in anderen Fällen$\left.\right)$ für den Fall der Reflexion

[1]) G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924.

[2]) Vgl. die Kurven in der Arbeit von G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924, mit denjenigen in meiner Arbeit, ebenda **37**, 722, 1926.

[3]) Ebenda **37**, 172, 1926.

[4]) Eine quantitative Übereinstimmung kann hier auch nicht gesucht werden, da die relativen Brechungsexponenten verschieden sind.

Tabelle 3.

$\vartheta =$	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
$J_{\text{beob.}}$	2,15	1,64	1,26	1,08	1,00	0,98	0,89	0,86	0,81
$J_{\text{ber.}}$	2,30	1,88	1,54	1,22	1,00	0,86	0,76	0,72	0,71
$\frac{J}{\cos r_{\text{beob.}}}$	—	2,06	1,80	1,40	0,85	0,78	0,73	0,69	0,67 [1])

an Ruß sind ebenfalls in Tabelle 3 und in Fig. 2 gegeben. Die Zahlen sind nach einer früher beschriebenen Methode erhalten [2]), und die Einheiten sind so gewählt, daß die Punkte sich möglichst nahe der theoretischen Kurve anschmiegen. Es ist der Fall dargestellt, daß der Einfallswinkel gleich 50° ist. Bei großen Einfallswinkeln wäre die Übereinstimmung des Experiments und der Theorie eine schlechtere. Die Erklärung dafür ist am wahrscheinlichsten darin zu suchen, daß hier in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Zahl von Zentren das Licht ausstrahlt. Jedenfalls kann man auch in diesem letzten Falle eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie finden.

Zum Schluß spreche ich auch hier Herrn Prof. Uspenski für sein freundliches Entgegenkommen und Interesse an meinen Arbeiten meinen besten Dank aus.

Physikal. Institut der Moskauer Techn. Hochschule, September 1926.

---

[1]) Bei diffuser Reflexion an Ruß.
[2]) ZS. f. Phys. **20**, 358, 1924.

Über die Berechnung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren, insbesondere von unendlichen Kreis- und Kugelgittern.

II. Mitteilung.

Von **Hermann Walter** in Danzig.

(Eingegangen am 21. Oktober 1926.)

II. Teil.

Räumliche elektrostatische Potentiale von Kugelkonduktoren.

Der zweite Teil bildet in jeder Beziehung ein Analogon zum ersten. Das Problem ist analog. Es besteht in der Berechnung elektrostatischer Potentiale von Systemen geladener Kugelkonduktoren.

Die Methoden entsprechen denen im ersten Teil. Auch hier bildet den Ausgangspunkt ein Spiegelungsverfahren, das auf das alternierende Verfahren und die Auflösung linearer Gleichungssysteme zurückgeführt werden kann. Die Rolle der Potenzreihenentwicklungen und deren analytischer Fortsetzung spielen hier Entwicklungen von Potentialfunktionen nach Kugelfunktionen. Da für die analytische Fortsetzung solcher Reihen noch keine Methoden ausgearbeitet sind, so füge ich vor der eigentlichen Behandlung des Problems einen Paragraphen (§ 1) über ihre analytische Fortsetzung ein.

Die weitere Einteilung entspricht derjenigen im ersten Teil genau. § 2 enthält eine Wiedergabe des Spiegelungsverfahrens. In § 3 wird im Anschluß daran eine Methode zur Berechnung des Potentials eines endlichen Kugelsystems angegeben und in andere Zusammenhänge eingeordnet. In § 4 wird sie auf einige Fälle unendlich ausgedehnter Kugelgitter angewandt.

§ 1. Über die analytische Fortsetzung von Potentialfunktionen, die als Entwicklungen nach Kugelfunktionen gegeben sind. Jede Potentialfunktion, die im Innern einer Kugelschale regulär ist, läßt sich um den Mittelpunkt dieser Schale in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln, die folgende Form hat:

$$\sum_0^\infty{}^n \frac{1}{r_i^n} X_{-n}(\Theta_i, \varphi_i) + \sum_0^\infty{}^n r_i^n X_n(\Theta_i, \varphi_i).$$

r_i, Θ_i, φ_i sind hier die Polarkoordinaten des Aufpunktes in bezug auf den Mittelpunkt der Schale. X_n und X_{-n} sind Kugelfunktionen n-ter

Ordnung. Der erste Teil der Reihe konvergiert außerhalb der kleineren, der zweite innerhalb der größeren Kugel. Ist die Funktion im Innern einer Kugel regulär, so enthält die Reihe nur den zweiten Teil; ist die Funktion im ganzen Außengebiet der Kugel regulär und verschwindet sie im Unendlichen, so enthält die Reihe nur den ersten Teil. Sie ist ein vollkommenes Analogon zur Laurentreihe $\sum_{1}^{\infty n} a_{-n}\,(z-z_i)^{-n} + \sum_{0}^{\infty n} a_n\,(z-z_i)^n$ in der Funktionentheorie.

Ich stelle mir nun die Aufgabe, eine Potentialfunktion, die in Gestalt einer solchen Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen gegeben ist, um einen Punkt ihres Regularitätsbereichs in eine neue Reihe zu entwickeln, oder anders ausgedrückt, eine gegebene Entwicklung analytisch fortzusetzen.

Im entsprechenden funktionentheoretischen Problem macht man das so, daß man jedes einzelne Glied $a_n\,(z-z_i)^n$ um den neuen Entwicklungsmittelpunkt in eine Reihe entwickelt:

$$a_n\,(z-z_i)^n = \sum_{0}^{\infty m} b_m\,(z-z_j)^m,$$

deren Koeffizienten b_m man dadurch bestimmt, daß man die linke Seite der Gleichung m-mal an der Stelle $z = z_j$ nach z differenziert und durch $m!$ dividiert. Nachher ordnet man nach Potenzen von $(z-z_j)$.

Genau so machen wir es in unserem Falle. Die einzelnen Glieder der gegebenen Entwicklung

$$\frac{1}{r_i^{n+1}}\,X_{-n}\,(\Theta_i, \varphi_i) \quad \text{und} \quad r_i^n\,X_n\,(\Theta_i, \varphi_i)$$

setzen sich linear mit konstanten Koeffizienten aus folgenden Funktionen zusammen:

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{1}{r_i^{n+1}}\,P_{n,\nu}\,(\cos\Theta_i)\,.\,\cos\nu\,\varphi_i; & r_i^n\,P_{n,\nu}\,(\cos\Theta_i)\cos\nu\,\varphi_i, \\ \dfrac{1}{r_i^{n+1}}\,P_{n,\nu}\,(\cos\Theta_i)\sin\nu\,\Theta_i; & r_i^n\,P_{n,\nu}\,(\cos\Theta_i)\sin\nu\,\Theta_i, \end{array}\right\} \nu = 0,\ 1,\ \ldots n.$$

[Für $P_{n,\nu}\,(\cos\Theta_i)$, die zugeordneten Kugelfunktionen erster Art, schreiben wir im folgenden einfach: $P^i_{n,\nu}$. Wir legen dabei die Heinesche Definition der Kugelfunktionen zugrunde: $P^{(x)}_{n,\nu} = \dfrac{n-\nu!}{2\,n!}\,(\sqrt{x^2-1})^\nu\,\dfrac{d^{n+\nu}(x^2-1)^n}{d\,x^{n+\nu}}$].

Diese Funktionen entwickeln wir jetzt um den neuen Mittelpunkt mit den Polarkoordinaten r_j, Θ_j, φ_j in Reihen und machen dazu den Ansatz:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cdot \cos \nu \varphi_i = \sum_0^\infty{}_m r_j^m X_m(\Theta_j, \varphi_j)$$

$$= \sum_0^\infty{}_m \sum_0^m{}_\mu r_j^m P^j_{m,\mu} (A_{m,\mu} \cos \mu \varphi_j + B_{m,\mu} \sin \mu \varphi_j). \quad (1)$$

Für die anderen Funktionen lautet der Ansatz ebenso. Die $A_{m,\mu}$ und $B_{m,\mu}$ sind Konstanten. r_j, Θ_j, φ_j, die Polarkoordinaten des Aufpunktes in bezug auf den neuen Entwicklungsmittelpunkt, hängen mit r_i, Θ_i, φ_i einfach zusammen. Die zu $r_j = 0$ gehörigen Werte von r_i, Θ_i, φ_i nennen wir r_{ij}, Θ_{ij}, φ_{ij}. Es sind die Polarkoordinaten des neuen Entwicklungsmittelpunktes in bezug auf den alten. Um die Konstanten $A_{m,\mu}$ und $B_{m,\mu}$ zu bestimmen, differenzieren wir die linke Seite des Ansatzes (1) m-mal partiell nach r_j bei konstantem Θ_j, φ_j (oder in der Richtung Θ_j, φ_j) und setzen $r_j = 0$ (oder: $r_i = r_{ij}$; $\varphi_i = \varphi_{ij}$; $\Theta_i = \Theta_{ij}$). Es gilt dann:

$$X_m(\Theta_j, \varphi_j) = \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial r_j^m} \frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cos \nu \varphi_i \Big|_{r_j = 0}$$

$$= \sum_0^m{}_\mu P^j_{m,\mu} (A_{m,\mu} \cos \mu \varphi_j + B_{m,\mu} \sin \mu \varphi_j). \quad (2)$$

Man braucht den Differentialquotienten nur in eine geeignete Form zu bringen, um die Konstanten abzulesen. Über die Form der Konstanten kann man schon jetzt folgendes aussagen: Da $\frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cos \nu \varphi_i$ in rechtwinkligen Koordinaten ausgedrückt eine homogene Potentialfunktion $-(n+1)$-ten Grades ist, so ist der m-malige Differentialquotient in $r_j = 0$ sicher eine solche vom $-(m+n+1)$-ten Grade. $X_m(\Theta_j, \varphi_j)$ hat also als Funktion von r_{ij}, Θ_{ij}, φ_{ij} die Form: $\frac{1}{r_{ij}^{m+n+1}} X_{m+n}(\Theta_{ij}, \varphi_{ij})$, und die Konstanten $A_{m,\mu}$ und $B_{m,\mu}$ sind Kugelfunktionen $(m+n)$-ter Ordnung in Θ_{ij}, φ_{ij}. Sie sind unabhängig von der Richtung, in welcher wir differenzieren, und daher können wir uns diese wählen. Wir differenzieren in der Richtung $\Theta_j = \Theta_{ij} = \Theta_j$; $\varphi_j = \varphi_{ij} = \varphi_i$, d. h. in der vom alten zum neuen Entwicklungsmittelpunkt weisenden Richtung. Dann lautet der Differentialquotient:

$$X_m(\Theta_{ij}, \varphi_{ij}) = \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial r_j^m} \frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cdot \cos \nu \varphi_i \Big|_{r_j = 0}$$

$$= (-1)^m \binom{n+m}{n} \frac{1}{r_{ij}^{m+n+1}} P^{ij}_{n,\nu} \cdot \cos \nu \varphi_{ij}. \quad (3)$$

Um die Konstanten zu bestimmen, müssen wir die rechte Seite geeignet umformen. Dazu benutzen wir die Hilfsformel I [1])

$$(-1)^m \binom{m+n}{m} P_{n,\nu}(\cos\Theta) = \sum_{-m}^{+m} K^n_{m,\mu} P_{m+n,|\mu+\nu|}(\cos\Theta) \cdot P_{m,|\mu|}(\cos\Theta), \quad (4)$$

wo die Konstanten $K^n_{m,\mu}$ definiert sind durch:

$$K^n_{m,\mu} = (-1)^{m+\mu} \frac{(2n+1)(2n+3)\dots(2n+2m-1)}{2^m m!} \binom{2m}{m-\mu}. \quad (5)$$

Mit ihrer Hilfe formen wir die rechte Seite von (3) um und erhalten:

$$X_m(\bar\Theta_{ij}, \bar\varphi_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}^{m+n+1}} \sum_{-m}^{+m} K^n_{m,\mu} \cdot P_{m+n,|\mu+\nu|}(\cos\Theta_{ij}) \cdot P_{m,|\mu|}(\cos\bar\Theta_{ij}) \cdot \cos[(\nu+\mu)\varphi_{ij} - \mu\bar\varphi_{ij}]. \quad (6)$$

In den überstrichenen Größen $\bar\Theta_{ij}$, $\bar\varphi_{ij}$ ist das Resultat eine Kugelfunktion m-ter Ordnung, sie sind also bei der Differentiation in einer beliebigen Richtung durch Θ_j, φ_j zu ersetzen. In den Größen r_{ij}, Θ_{ij}, φ_{ij} ist das Resultat eine Potentialfunktion $-(m+n+1)$-ten Grades, sie bleiben bei der Differentiation in einer beliebigen Richtung konstant. Wir haben also den

Satz I. Die Entwicklung der Potentialfunktion $\frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cos\nu\varphi_i$ um einen neuen Mittelpunkt mit den Polarkoordinaten r_j, Θ_j, φ_j lautet:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} \cdot P^i_{n,\nu} \cdot \cos\nu\varphi_i = \sum_0^\infty{}_m \sum_{-m}^{+m} \frac{r_j^m}{r_{ij}^{m+n+1}} K^n_{m,\mu} P^{ij}_{m+n,|\mu+\nu|} P^j_{m,|\mu|} \cdot \cos[(\mu+\nu)\varphi_{ij} - \mu\varphi_j]. \quad (7)$$

1. Zusatz. Für die Entwicklung der Funktion $\frac{1}{r_i^{n+1}} P^i_{n,\nu} \cdot \sin\nu\varphi_i$ um einen neuen Mittelpunkt mit den Polarkoordinaten r_j, Θ_j, φ_j gilt dieselbe Formel, man muß nur den Cosinus mit dem Sinus vertauschen.

2. Zusatz. Die Entwicklung der Potentialfunktion $\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i)$ um einen neuen Mittelpunkt, der auf der Symmetrieachse der Funktion liegt ($\Theta_i = 0$) und in bezug auf welchen die Koordinaten des Aufpunktes r_j, Θ_j sind, lautet:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i) = \sum_0^\infty{}_m (-1)^m \binom{m+n}{m} \frac{r_j^m}{r_{ij}^{m+n+1}} P_m(\cos\Theta_j). \quad (7\,a)$$

[1]) Der Beweis wird am Schluß des Paragraphen gebracht, um hier den Gedankengang nicht zu unterbrechen.

Dieser Zusatz enthält den Spezialfall, daß $\nu = 0$, die Funktion also von φ_i unabhängig und symmetrisch zur Achse $\Theta_i = 0$ ist. Man erhält ihn aus Satz I, in dem man $\mu = 0$, $\nu = 0$ setzt und die Beziehung $P_{n,0}(x) = \frac{n!}{1 \cdot 3 \dots (2n-1)} P_n(x)$ benutzt. Er bildet ein vollkommenes Analogon zur Potenzreihenentwicklung:

$$\frac{1}{(z - z_i)^{n+1}} = \sum_0^\infty{}_m (-1)^m \binom{m+n}{m} \frac{(z - z_j)^m}{(z_i - z_j)^{m+n+1}}.$$

Diese Analogie ist für unser Problem von großer Wichtigkeit, und wir kommen später noch darauf zurück.

Dieselbe Aufgabe löst man in ganz ähnlicher Weise für die Funktionen $r_i^n \cdot P_{n,\nu}^i \cdot \cos \nu \varphi_i$ und $r_i^n P_{n,\nu}^i \cdot \sin \nu \varphi_i$. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, daß die Entwicklung endlich viele, nämlich $(n+1)$ Glieder hat. Man macht also den Ansatz:

$$r_i^n P_{n,\nu}^i \cos \nu \varphi_i = \sum_0^n{}_m r_j^m X_m(\Theta_j, \varphi_j),$$

differenziert an der Stelle r_j m-mal in der Richtung der Verbindungslinie beider Mittelpunkte und benutzt die Hilfsformel II[1])

$$\binom{n}{m} P_{n,\nu}(\cos \Theta) = \sum_{-m}^{+m}{}_\mu l_{m,\mu}^{n,\nu} P_{n-m,|\nu+\mu|}(\cos \Theta) P_{m,|\mu|}(\cos \Theta), \tag{8}$$

wo die Konstanten $l_{m,\mu}^{n,\nu}$ definiert sind durch

$$l_{m,\mu}^{n,\nu} = \frac{\binom{n}{m}\binom{2m}{m+\mu}\binom{2n-2m}{n-m+\nu+\mu}}{\binom{2n}{n+\nu}}. \tag{9}$$

Sie gilt, wenn man festsetzt, daß alle $l_{m,\mu}^{n,\nu}$ verschwinden, so bald $n - m < |\nu + \mu|$ ist, und daß $P_{0,0} = 1$ ist. Wir beweisen jetzt genau wie vorher den

Satz II. Die Entwicklung der Potentialfunktion $r_i^n P_{n,\nu}^i \cos \nu \varphi_i$ um einen neuen Mittelpunkt mit den Polarkoordinaten r_j, Θ_j, φ_j lautet:

$$r_i^n P_{n,\nu}^i \cdot \cos \nu \varphi_i$$
$$= \sum_0^n{}_m \sum_{-m}^{+m}{}_\mu r_j^m r_{ij}^{n-m} l_{m,\mu}^{n,\nu} P_{n-m,|\nu+\mu|}^{ij} P_{m,|\mu|}^j \cos[(\nu+\mu)\varphi_{ij} - \mu \varphi_j]. \tag{10}$$

1. Zusatz. Für die Entwicklung der Funktion $r_i^n P_{n,\nu}^i \sin \nu \varphi_i$ gilt dieselbe Formel, man muß nur den Cosinus durch den Sinus ersetzen.

[1]) Der Beweis wird am Schluß des Paragraphen gebracht.

2. Zusatz (vgl. 2. Zusatz zu Satz I). Im Falle eines von φ_i unabhängigen Potentials gilt die Entwicklung:

$$r_i^n P_n(\cos\Theta_i) = \sum_0^n r_j^m r_{ij}^{n-m} \binom{n}{m} P_m(\cos\Theta_j). \qquad (10a)$$

Sie hat in der Funktionstheorie das Analogon:

$$(z - z_i)^n = \sum_0^n (z - z_j)^m (z_j - z_i)^{n-m} \binom{n}{m}.$$

Die Sätze I und II mit ihren Zusätzen geben uns die Möglichkeit, die Glieder einer als Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen gegebenen Potentialfunktion einzeln fortzusetzen, d. h. um einen neuen Mittelpunkt in solche Reihen zu entwickeln. Um die ganze Reihe fortzusetzen, muß man den Entwicklungsmittelpunkt innerhalb der Konvergenzkugel bzw. Kugelschale der gegebenen Entwicklung wählen. Die numerische Berechnung ist verhältnismäßig einfach, besonders in den durch die zweiten Zusätze charakterisierten Fällen. Hier werden die Koeffizienten der neuen Entwicklung genau so wie bei der analytischen Fortsetzung von Potenzreihen bestimmt.

Man kann das eben behandelte Problem auch von einem anderen Gesichtspunkt aus anfassen, auf den ich hier kurz eingehen will.

Die Potentialfunktion $\frac{1}{r_i^{n+1}} X_n(\Theta_i, \varphi_i)$ ist nach einem Satz von Sylvester[1]) bis auf eine multiplikative Konstante der n-te Differentialquotient von $\frac{1}{r_i}$ in n im allgemeinen verschiedenen Richtungen:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} X_n(\Theta_i, \varphi_i) = C \frac{\partial \frac{1}{r_i}}{\partial \nu_1 \partial \nu_2 \dots \partial \nu_n}.$$

Man müßte also, um sie analytisch fortzusetzen, $\frac{1}{r_i}$ um den neuen Entwicklungsmittelpunkt in eine Reihe entwickeln (was sehr einfach ist) und diese dann n-mal in den verschiedenen Richtungen differenzieren.

Als Beispiel nehmen wir die Funktion $\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i)$, welche symmetrisch zu einer Achse ist, die wir die z-Achse nennen wollen, und um einen neuen Entwicklungsmittelpunkt, der auf ihr liegt, in eine Reihe

[1]) D. Hilbert und R. Courant, Methoden der math. Physik. S. 427, 1924.

entwickelt werden soll. Es gelten die beiden leicht zu beweisenden Formeln:

$$1.\quad \frac{\partial \frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i)}{\partial z} = -(n+1)\frac{1}{r_i^{n+2}} P_{n+1}(\cos\Theta_i), \tag{11}$$

$$2.\quad \frac{\partial\, r_i^n P_n(\cos\Theta_i)}{\partial z} = n\, r_i^{n-1} P_{n-1}(\cos\Theta_i). \tag{12}$$

Aus der ersten folgt durch Rückwärtsschließen die Darstellung von $\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i)$ als Differentialquotient:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i) = (-1)^n \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \frac{1}{r_i}}{\partial z^n}. \tag{13}$$

Wir entwickeln also $\frac{1}{r_i}$ um den neuen Entwicklungsmittelpunkt in eine Reihe:

$$\frac{1}{r_i} = \sum_0^\infty{}_m \frac{r_j^m}{r_{ij}^{m+1}} P_m(\cos\Theta_j) \tag{14}$$

und differenzieren mit Hilfe der beiden Formeln beiderseits n-mal in der Richtung z. Wir bekommen das aus Satz I, 1. Zusatz bekannte Resultat:

$$\frac{1}{r_i^{n+1}} P_n(\cos\Theta_i) = \sum_0^\infty{}_m (-1)^m \binom{m+n}{m} \frac{r_j^m}{r_{ij}^{m+n+1}} P_m(\cos\Theta_j). \tag{15}$$

Bei Potenzreihen würde man analog $\frac{1}{(z-z_i)^{n+1}}$ als n-ten Differentialquotient vom $\frac{1}{z-z_i}$ darstellen, diese Funktion um z_j entwickeln und die erhaltene Reihe n-mal nach z differenzieren.

Anhang. Beweis der Hilfsformeln I und II.

Man geht von folgenden zwei Rekursionsformeln aus, welche sich aus den bekannten leicht kombinieren lassen [1]):

$$\begin{aligned} P_{n,\nu} = -\frac{2n+1}{2n+2}[&P_{n+1,\nu-1} \cdot i\sin\Theta - 2P_{n+1,\nu}\cdot\cos\Theta \\ &+ P_{n+1,\nu+1}\cdot i\sin\Theta], \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} P_{n,\nu} = \frac{1}{2n(2n-1)}&(n+\nu-1)(n+\nu)P_{n-1,\nu-i}\cdot i\sin\Theta \\ &+ 2(n+\nu)(n-\nu)P_{n-1,\nu}\cos\Theta \\ &+ (n-\nu-1)(n-\nu)P_{n-1,\nu+1}\cdot i\sin\Theta]. \end{aligned} \tag{17}$$

[1]) Heine, Kugelfunktionen, 1. Bd., 1878, 2. Aufl., S. 258.

Die Hilfsformel I beweist man, indem man (16) wiederholt auf sich selbst anwendet und dadurch die Ordnung der Kugelfunktionen der rechten Seite immer weiter erhöht. Zugleich zieht man die als Koeffizienten auftretenden Funktionen von $\cos\Theta$ und $\sin\Theta$ mit Hilfe der Formel (17) zu Kugelfunktionen immer höherer Ordnung zusammen. Durch m-malige Wiederholung des Verfahrens findet man die Hilfsformel I. Die Hilfsformel II findet man, indem man (17) m-mal auf sich selbst anwendet, die Ordnung der Kugelfunktionen der rechten Seite erniedrigt und die Koeffizientenfunktionen zu Kugelfunktionen immer höherer Ordnung zusammenzieht.

§ 2. Das Spiegelungsverfahren. Es läßt sich im räumlichen Problem ein ähnliches Spiegelungsverfahren anwenden wie im ebenen. Es beruht auf einem Satz über konjugierte Flächenbelegungen [1]). Zwei Flächen oder Flächenelemente (bzw. Punkte) nennen wir konjugiert, wenn sie auseinander durch Spiegelung an einer Kugel (Radius R) hervorgehen. Dann besteht zwischen den Abständen r und r' entsprechender Punkte vom Mittelpunkt die Beziehung

$$r' = \frac{R^2}{r}. \tag{1}$$

Die Belegungen η und η' zweier konjugierter Flächenelemente (oder Punkte) heißen konjugiert, wenn zwischen ihnen die Beziehungen

$$\eta' = \eta \frac{r'}{R} \quad \text{bzw.} \quad \eta = \eta' \frac{r}{R} \tag{2}$$

bestehen. Beide Gleichungen (2) sind wegen (1) äquivalent. Haben die Belegungen außerdem entgegengesetztes Vorzeichen, so nennen wir sie entgegengesetzt konjugiert oder „gespiegelt".

Der erwähnte Satz sagt nun aus, daß zwischen den Potentialen solcher konjugierter Belegungen oder Punktladungen an konjugierten Aufpunkten die Beziehung besteht:

$$Vp = \frac{r'}{R} V'p'. \tag{3}$$

Unser Problem ist folgendes: Gegeben sind m leitende Kugeln K_i mit den Mittelpunkten (x_i, y_i, z_i), den Radien R_i und den Abständen R_{ij} zwischen je zwei Mittelpunkten. Sie sollen sich weder schneiden noch berühren $\left(\frac{R_i + R_j}{R_{ij}} < 1\right)$ und sind mit den Ladungen e_i auf die

[1]) E. R. Neumann, Beiträge zu einzelnen Fragen der höheren Potentialtheorie, S. 110. (Preisschriften der Fürstlich-Jablonowskischen Gesellschaft 1912.)

Potentiale C_i geladen. Man betrachtet nun[1]) jeweils eine der Kugeln als Abbildungskugel und wendet den Satz über die konjugierten Flächenbelegungen an, indem man die Konstanz des Potentials im Innern und auf dem Rande der Kugeln benutzt. Man findet folgendes: Das Potential der Kugel K_i in ihrem Außengebiet kann ersetzt werden durch das Potential der Punktladung $R_i\, C_i$ in ihrem Mittelpunkt und durch das Potential der an K_i gespiegelten übrigen Kugeln mit den entsprechenden „gespiegelten" Belegungen. Im Gegensatz zum ebenen Problem sind diese Belegungen nicht miteinander und dem ganzen System im elektrostatischen Gleichgewicht. Man kann die Fortsetzung auch weitertreiben, indem man sie sich genau wie im ebenen Problem in allen Kugeln außer einer K_i durchgeführt denkt und an dieser das übrige System spiegelt. Man erhält dann in den Spiegelpunkten der Mittelpunkte der übrigen Kugeln K_j die Ladungen $-\frac{R_i R_j}{R_{ij}} C_j$ und ein System von kleineren mit Ladung belegten Kugeln. So fährt man weiter fort und erhält immer weitere Punktsysteme und kleinere mit immer abnehmender Ladung belegte Kugeln. Man kann das erhaltene Punktsystem folgendermaßen beschreiben: Man denke sich im Mittelpunkt jeder Kugel K_j die Ladung $R_j C_j$. Dieses System spiegelt man an jeder einzelnen Kugel K_i (die zu K_i gehörige Ladung $R_i C_i$ spiegelt man dabei nicht mit). Das so erhaltene System spiegelt man wieder an jeder einzelnen Kugel usw. Die Ladungen der neu hinzukommenden Spiegelpunkte wechseln ihr Vorzeichen und werden immer kleiner.

§ 3. Das Potential eines endlichen Systems. Die Berechnung des Potentials eines endlichen Systems geschieht in der Weise, daß man die Potentiale der einzelnen eben beschriebenen Punktsysteme übereinanderlagert.

Vorher geben wir uns darüber Rechenschaft, welche Form das Resultat haben wird.

Da man das Potential V ins Innere jeder Kugel hinein stetig fortsetzen kann, so ist es regulär in einer Schale, die die Oberfläche von K_i enthält, und dort durch die Reihe

$$V = \sum_0^\infty{}_n \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} Y_{-n,i}(\Theta_i, \varphi_i) + \sum_0^\infty{}_n \frac{r_i^n}{R_i^n} Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i) \qquad (1)$$

darstellbar. ($Y_{n,i}$ und $Y_{-n,i}$ sind Kugelfunktionen n-ter Ordnung. Die erste Reihe konvergiert und ist regulär auf der Oberfläche und im ganzen

[1]) Vgl. die erwähnte Dissertation von E. Hermann.

Außengebiet von K_i, verschwindet im Unendlichen wie $\frac{R_i Y_{-0}}{r_i} = \frac{e_i}{r_i}$ und stellt den „Hauptteil“ oder den Anteil der Kugel K_i an der Potentialfunktion dar. Die zweite Reihe konvergiert und ist regulär auf der Oberfläche und im Innern von K_i und rührt von den Hauptteilen der anderen Kugeln her. Statt durch eine Reihenentwicklung kann man V auch durch die Summe der Hauptteile darstellen:

$$V = \sum_1^m \sum_0^\infty \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} Y_{-n,i}(\Theta_i, \varphi_i). \tag{1a}$$

Zwischen den Kugelfunktionen der Entwicklung (1) besteht die Beziehung $Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i) + Y_{-n,i}(\Theta_i, \varphi_i) \equiv 0$; $n \geqslant 1$. Sie folgt aus der Konstanz von V auf der Kugeloberfläche. Da die Konstante C_i ist, so ist $Y_0 = C_i - \frac{e_i}{R_i}$. V wird also folgende Form haben:

1. Als Entwicklung um den Mittelpunkt der Kugel K_i:

$$V = C_i + e_i\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_i}\right) + \sum_1^\infty \left(\frac{r_i^n}{R_i^n} - \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}}\right) Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i). \tag{2}$$

2. Als Darstellung durch die Hauptteile:

$$V = \sum_1^m \left\{\frac{e_i}{r_i} - \sum_1^\infty \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i)\right\}. \tag{2a}$$

Formal läuft die Aufgabe darauf hinaus, die unbekannten Kugelfunktionen $Y_{n,i}$ zu bestimmen.

Die Potentiale der einzelnen Punktsysteme berechnen wir folgendermaßen: Das Potential der in den Mittelpunkten liegenden Ladungen $R_i C_i$ ist:

$$V_1 = \sum_1^m \frac{R_i C_i}{r_i}. \tag{3}$$

Es hat um den Mittelpunkt der Kugel K_i die Entwicklung:

$$V_1 = \frac{R_i C_i}{r_i} + \sum_0^\infty \frac{r_i^n}{R_i^n} X_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i) \tag{3a}$$

($X_{n,i}$ sind Kugelfunktionen n-ter Ordnung).

Wir bilden die „erste Zusatzfunktion“:

$$Z_i^{(1)} = -\sum_0^\infty \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} X_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i). \tag{4}$$

Sie ist das Potential derjenigen Punktladungen, die durch „Spiegelung" der Mittelpunktladungen der übrigen Kugeln an K_i entstanden sind. Denn die Summe $V_1 + Z_i^{(1)}$ nimmt auf der Oberfläche von K_i den konstanten Wert C_i an, man kann sie also ins Innere hinein nach dem Spiegelungsprinzip fortsetzen und findet in den Spiegelpunkten der außen liegenden Singularitäten die entsprechenden Punktladungen. Die Summe der auch für die anderen Kugeln analog gebildeten Zusatzfunktionen ist das Potential des zweiten Punksystems und wird dem ersten überlagert:

$$V_2 = V_1 + \sum_1^m{}_i Z_i^{(1)}.$$

Wir entwickeln $\sum_1^m{}_j{}' Z_j^{(1)}$ um den Mittelpunkt von K_i (das Komma bedeutet den Ausschluß des Index i bei der Summierung):

$$\sum_1^m{}_j{}' Z_j^{(1)} = \sum_0^\infty{}_n \frac{r_i^n}{R_j^n} X_{n,i}^{(1)}(\Theta_i, \varphi_i),$$

und bilden die zweite Zusatzfunktion:

$$Z_i^{(2)} = -\sum_0^\infty{}_n \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} X_{n,i}^{(1)}(\Theta_i, \varphi_i). \tag{5}$$

Die Summe der zweiten Zusatzfunktionen ist das Potential des dritten Punktsystems und wird den beiden ersten überlagert:

$$V_3 = V_2 + \sum_0^m{}_i Z_i^{(2)}.$$

So fährt man weiter fort. Im Falle der Konvergenz erhält man für V die folgende Reihe:

$$V = V_1 + \sum_1^\infty{}_n \sum_1^m{}_i Z_i^{(n)} = \sum_1^m{}_i \left\{ \frac{R_i C_i}{r_i} - \sum_0^\infty{}_n \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i) \right\} \tag{6}$$

und um den Mittelpunkt von K_i die Entwicklung:

$$V = \frac{R_i C_i}{r_i} + \sum_0^\infty{}_n \left(\frac{r_i^n}{R_i^n} - \frac{R_i^{n+1}}{r_i^{n+1}} \right) Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i). \tag{6a}$$

Hier ist die Kugelfunktion $Y_{n,i}$ durch die Summe

$$Y_{n,i}(\Theta_i, \varphi_i) = \sum_0^\infty{}_\nu X_{n,i}^{(\nu)}(\Theta_i, \varphi_i)$$

bestimmt. Das Resultat entspricht vollkommen unseren Erwartungen, wenn man beachtet, daß $Y_0 = C_i - \frac{e_i}{R_i}$ ist. Die Rechnung besteht in der Fortsetzung von Entwicklungen nach Kugelfunktionen, welche durch die Methoden des § 1 ermöglicht wird.

Um die Konvergenz zu beweisen, führen wir unsere Rechnung auf das alternierende Verfahren zurück, dessen Konvergenz bewiesen ist. Man kann sie so beschreiben. Zuerst wurde die erste Randwertaufgabe für das Außengebiet jeder einzelnen Kugel K_i mit dem Randwert C_i gelöst. Die Summe dieser Lösungen (V_1) ergab auf jeder Kugeloberfläche die Randwerte $C_i + f_i$, wo f_i eine nicht konstante Oberflächenfunktion ist. Dann lösten wir für jede einzelne Kugel die erste Randwertaufgabe für das Außengebiet mit den Randwerten $-f_i$ $(Z_i^{(1)})$, erhielten durch Summierung der Lösungen auf den Kugeloberflächen wieder nicht konstante Randwerte $C_i + f_i^{(1)}$ und fuhren so weiter fort. Dieses ist das alternierende Verfahren [1]).

Das beschriebene Verfahren setzte die Kenntnis der Potentialwerte C_i voraus, während die Ladungen sich erst aus dem Resultat ergaben. Man kann auch umgekehrt davon ausgehen, daß die Ladungen gegeben sind. Die Methode bleibt im wesentlichen dieselbe. Man fügt zur ersten Annäherung, dem Potential der in den Mittelpunkten konzentrierten Ladungen e_i, in Form von Zusatzfunktionen sukzessiv die Potentiale von Dipolen hinzu und erhält die Potentialwerte C_i aus dem Resultat. Bei der Berechnung von Gitterpotentialen werden wir so verfahren.

Die induzierte Ladungsdichte auf jeder Kugel erhält man, indem man die Reihenentwicklung des Potentials nach der inneren Normalen ableitet und durch 4π dividiert.

Ähnlich wie im ersten Teil kann man auch hier die Lösung unseres Problems auf die Auflösung eines unendlichen Systems linearer Gleichungen zurückführen. Hier soll nicht näher darauf eingegangen werden. Nur der folgende Spezialfall läßt sich sofort erledigen. Wenn die Kugelmittelpunkte alle auf einer Achse liegen, so ist das Potential symmetrisch zu dieser Achse, es gelten für die analytische Fortsetzung der Reihen die Formeln (7a) und (10a) des § 1, und die ganze Rechnung verläuft wie im ebenen Fall. Auch der Beweis für die Existenz der Determinante des entsprechenden Gleichungssystems ist derselbe. Wir kommen im nächsten Paragraphen auf einen solchen Fall zurück.

---

[1]) Vgl. A. Korn, Potentialtheorie **1**, 354, 1899.

§ 4. Potentiale von Kugelgittern. Die Methode zur Berechnung der Potentiale unendlich ausgedehnter Kugelgitter unterscheidet sich von der eben behandelten nur dadurch, daß die Zahl der Kugeln unendlich ist. Der Übergang zur unendlichen Kugelzahl geschieht ebenso wie im ersten Teil. Es kommt auch hier in erster Linie darauf an, das Potential des Punktgitters erster Annäherung zu bestimmen, und zwar möglichst in einer Form, in welcher seine Zusammensetzung aus den Potentialen der einzelnen Punkte evident wird. Die Summe dieser Punktpotentiale konvergiert im allgemeinen nicht. Im ebenen Falle machten wir die entsprechende Summe durch konvergenzerzeugende Zusatzglieder konvergent und kamen so zur Darstellung des Punktpotentials durch den $\ln \sigma(z)$ bzw. $\ln \sin z$. In analoger Weise werden wir auch hier verfahren. In einer Reihe von Arbeiten [1]) gibt P. Appell zur Konstruktion der Potentiale von Punktgittern Methoden an, die auf der Hinzufügung von solchen Zusatzgliedern zur Erzeugung der Konvergenz beruhen. Wir werden uns im folgenden darauf stützen.

Es kann im Raume einfach-, doppelt- und dreifachperiodische Verteilungen von Kugeln geben. Ich will den ersten Fall an einem Beispiel ausführlich, die anderen nur ganz kurz behandeln.

A. Wir betrachten eine besonders einfache einfachperiodische Anordnung von Kugeln. Auf einer Geraden, der z-Achse des rechtwinkligen räumlichen Koordinatensystems, liegen in gleichen Abständen a voneinander die Mittelpunkte von Kugelkonduktoren mit dem Radius 1 und der Ladung 1 ($a > 2$). Einer der Mittelpunkte befindet sich im Nullpunkt. Das elektrostatische Potential dieses Gitters ist zu berechnen.

Zur ersten Annäherung denken wir uns die Ladungen der Kugeln in ihren Mittelpunkten konzentriert und berechnen das Potential dieses Punktgitters. Durch Summierung der Einzelpotentiale läßt es sich nicht bilden, da ihre Summe divergiert. Appell zeigt in einer seiner Arbeiten [2]), daß man eine solche Reihe durch konvergenzerzeugende Zusatzglieder, die den Mittag-Lefflerschen bei der Darstellung analytischer Funktionen durch Potentialbruchreihen genau entsprechen, absolut konvergent machen kann. Dazu muß man die Einzelpotentiale

$$\frac{1}{\sqrt{x^2 + \eta^2 + (z - n\,a)^2}} \qquad n: 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

[1]) Journ. de math. (4) **3**, 5—52, 1887; Acta mathematica **4**, 353, 1884 und **8**, 265, 1888.

[2]) Journ. de math. (4) **3**, 8, 1887.

um den Nullpunkt in Reihen nach Kugelfunktionen entwickeln und von jedem einzelnen eine gewisse Anzahl seiner Entwicklungsglieder abziehen. Diese Anzahl ist durch die Forderung bestimmt, daß die Summe der so verkleinerten Potentiale absolut konvergieren soll. In unserem Falle genügt es, wie Appell zeigt, das erste Glied der Entwicklung, die Konstante, von jedem Partialbruch, den ersten ausgenommen, abzuziehen. Man erhält die absolut konvergente Reihe:

$$V_1(x,y,z) = \frac{1}{+\sqrt{x^2+y^2+z^2}} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' \left(\frac{1}{+\sqrt{x^2+y^2+(z-na)^2}} - \frac{1}{+\sqrt{n^2a^2}} \right). \quad (1)$$

Die Funktion V_1 ist periodisch in der Variablen z mit der Periode a. Wir definieren sie als die erste Annäherung für das gesuchte Potential, das sich in großer Entfernung von der z-Achse wie V_1 verhalten soll. Wir entwickeln V_1 um den Nullpunkt in eine Reihe nach Kugelfunktionen, führen dazu Polarkoordinaten ein: $r = +\sqrt{x^2+y^2+z^2}$, $z = r\cos\Theta$ und bekommen wegen der Symmetrie des Potentials zur z-Achse eine nach gewöhnlichen Kugelfunktionen ansteigende Reihe:

$$V_1 = \frac{1}{r} + a_2 r^2 P_2(\cos\Theta) + a_4 r^4 P_4(\cos\Theta) + a_6 r^6 P_6(\cos\Theta) + \cdots \quad (1a)$$

Bei der Entwicklung fallen die Glieder ungerader Ordnung heraus. $a_{2n} = \frac{2}{a^{2n}} s_{2n+1}$; $s_{2n+1} = \sum_1^\infty{}_m \frac{1}{m^{2n+1}}$ [1]). Um jeden anderen Kugelmittelpunkt lautet die Entwicklung wegen der Periodizität ebenso.

Um die Summe der ersten Zusatzfunktionen zu bilden, muß man die Reihe

$$-\left(\frac{a_2}{r^3} P_2(\cos\Theta) + \frac{a_4}{r^5} P_4(\cos\Theta) + \cdots\right)$$

und die entsprechend gebildeten Reihen für die anderen Kugelmittelpunkte summieren. Nach Formel (13) des § 1 bedeutet das, daß man die geraden Ableitungen von V_1 in der Richtung der z-Achse nacheinander mit $-\frac{a_{2n}}{2n!}$ multipliziert und addiert:

$$Z_1 = -\left\{\frac{a_2}{2!}\frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} + \frac{a_4}{4!}\frac{\partial^4 V_1}{\partial z^4} + \cdots + \frac{a_{2n}}{2n!}\frac{\partial^{2n} V_1}{\partial z^{2n}} + \cdots\right\}. \quad (2)$$

[1]) Über die Werte dieser Summen: T. I. Stieltjes, Acta math. **10**, 299, 1887.

Jetzt muß man nach § 3 Z_1 um jeden Kugelmittelpunkt (hier genügt wegen der Periodizität der Nullpunkt) in eine Reihe entwickeln und in derselben Art die Summe der zweiten Zusatzfunktionen Z_2 bilden. Da Z_1 sich aus den Ableitungen von V_1 zusammensetzt, muß man die Reihe (1a) in der Richtung der z-Achse differenzieren (mit Hilfe der Formeln (11) und (12) des § 1) und mit den entsprechenden Koeffizienten multiplizieren. Man erhält so für Z_1 die Entwicklung:

$$Z_1 = -\left(\frac{a_2}{r^3} P_2(\cos\Theta) + \frac{a_4}{r^5} P_4(\cos\Theta) + \cdots\right) + a_0^{(1)} + a_2^{(1)} r^2 P_2(\cos\Theta) + a_4^{(1)} r^4 P_4(\cos\Theta) + \cdots \quad (2a)$$

Die neuen Koeffizienten $a_{2n}^{(1)}$ setzen sich aus den alten in folgender Weise zusammen:

$$-a_{2n}^{(1)} = \binom{2n+2}{2} a_2 a_{2n+2} + \binom{2n+4}{4} a_4 a_{2n+4} + \cdots \quad (3)$$

Die Summe der zweiten Zusatzfunktionen ist:

$$Z_2 = -\left\{\frac{a_2^{(1)}}{2!}\frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} + \frac{a_4^{(1)}}{4!}\frac{\partial^4 V_1}{\partial z^4} + \cdots\right\} \quad (4)$$

und hat um den Nullpunkt die Entwicklung:

$$Z_2 = -\left(\frac{a_2^{(1)}}{r^3} P_2(\cos\Theta) + \frac{a_4^{(1)}}{r^5} P_4(\cos\Theta) + \cdots\right) + a_0^{(2)} + a_2^{(2)} r^2 P_2(\cos\Theta) + a_4^{(2)} r^4 P_4(\cos\Theta) + \cdots, \quad (4a)$$

in welcher die Koeffizienten $a_{2n}^{(2)}$ aus den vorigen nach demselben Schema gebildet werden:

$$-a_{2n}^{(2)} = \binom{2n+2}{2} a_2^{(1)} a_{2n+2} + \binom{2n+4}{4} a_4^{(1)} a_{2n+4} + \cdots \quad (3a)$$

So fährt man weiter fort und erhält im Falle der Konvergenz das Potential:

$$V = V_1 - \frac{A^2}{2!}\frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} - \frac{A_4}{4!}\frac{\partial^4 V_1}{\partial z^4} - \frac{A_6}{6!}\frac{\partial^6 V_1}{\partial z^6} - \cdots \quad (5)$$

mit der Entwicklung im Nullpunkt:

$$V = \frac{1}{r} + A_0 + A_2\left(r^2 - \frac{1}{r^3}\right) P_2(\cos\Theta) + A_4\left(r^4 - \frac{1}{r^5}\right) P_4(\cos\Theta) + \cdots \quad (5a)$$

Die Koeffizienten A_{2n} sind durch die Summen $A_{2n} = \sum_0^\infty a_{2n}^{(\nu)}$ bestimmt und die $a_{2n}^{(\nu)}$ sind nach folgendem Schema gebildet:

$$-a_{2n}^{(\nu)} = \binom{2n+2}{2} a_2^{(\nu-1)} a_{2n+2} + \binom{2n+4}{4} a_4^{(\nu-1)} a_{2n+4} + \cdots \quad (3b)$$

Die ganze Darstellung gleicht fast wörtlich der entsprechenden im ersten Teil. Sie läßt sich ebenso auf die Lösung eines unendlichen Gleichungssystems durch die Neumannsche Reihe zurückführen, und man kann dieselben Konvergenzbetrachtungen anstellen.

B. Bei zwei- und dreidimensionalen Kugelgittern ist die Methode zur Berechnung des Potentials im wesentlichen dieselbe, die praktischen Schwierigkeiten sind allerdings sehr viel größer.

Zuerst bestimmt man das Potential des Punktgitters erster Annäherung V_1 und muß bei zweidimensionalen Gittern von jedem Einzelpotential zwei Glieder seiner Entwicklung um den Nullpunkt, bei dreidimensionalen drei solche Glieder abziehen, um die absolute Konvergenz zu erzwingen. Periodische Potentiale dreidimensionaler Punktgitter sind überhaupt nur dann möglich, wenn die Ladungen sich in periodisch wiederkehrenden Räumen aufheben [1]).

Dann bestimmt man die Entwicklungen von V_1 um die einzelnen Kugelmittelpunkte des Periodenparallelogramms (bzw. Parallelepipedons), bildet für jedes der letzteren die einzelnen Zusatzfunktionen und summiert sie. Die Summe dieser Zusatzfunktionen entwickelt man wieder um die Kugelmittelpunkte, bildet das zweite System von Zusatzfunktionen und fährt so fort. Die Berechnung der Entwicklungen wird durch die Methoden des § 1 ermöglicht.

Die Analogie zum ebenen Problem läßt sich auch in der Form am besten aufrecht erhalten, wenn man von der Darstellung der Funktion $\frac{1}{r^{n+1}} X_n(\Theta, \varphi)$ als Differentialquotient von $\frac{1}{r}$ ausgeht:

$$\frac{1}{r^{n+1}} X_n(\Theta, \varphi) = C \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu_1 \partial \nu_2 \dots \partial \nu_n}.$$

Dann lassen sich auch die Zusatzfunktionen als Summen über die Ableitungen von V_1 (oder gewisser Bestandteile von V_1) in verschiedenen Richtungen darstellen und man bekommt im Resultat ähnliche Reihen wie (5), nur daß im allgemeinen in verschiedenen Richtungen differenziert ist.

---

[1]) l. c. S. 30; Journ. de math. (4) **3**, 5—52, 1887; Acta mathematica **4**, 353, 1884 und **8**, 265, 1888.

Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs und die Analyse seines ultravioletten Bandenspektrums[1]).

Von G. H. Dieke[2]) und J. J. Hopfield in Berkeley.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1926.)

Die Analyse des Emissions- und Absorptionsspektrums des Wasserstoffmoleküls im äußersten Ultraviolett legt drei Elektronenzustände fest. Zwei Bandensysteme, die als gemeinsamen Endzustand den Grundzustand des Moleküls haben, werden beschrieben. Das Resonanzpotential des Wasserstoffmoleküls ist 11,1 Volt. Die Dissoziationsarbeit ergibt sich auf zwei voneinander unabhängigen Wegen zu 4,34 bzw. 4,38 Volt.

Wir haben uns in der letzten Zeit mit der Aufnahme und Analyse des ultravioletten Molekülspektrums des Wasserstoffs beschäftigt, und, obwohl die Arbeit noch nicht vollkommen abgeschlossen ist, erscheint es uns doch wünschenswert, hier kurz diejenigen Resultate mitzuteilen, die uns als hinreichend gesichert erscheinen. Einzelheiten über die experimentelle Anordnung, Wellenlängenmessungen usw. sind aus einer ausführlichen Arbeit im Physical Review zu ersehen.

Die Grundlage für die Untersuchung bildete eine Reihe von Aufnahmen des Emissionsspektrums unter soviel wie möglich variierten Entladungsbedingungen. Im Gegensatz zum Viellinienspektrum im Sichtbaren lassen sich an manchen Stellen des ultravioletten Spektrums unmittelbar Regelmäßigkeiten feststellen. Als Ausgangspunkt für die Untersuchung dient zweckmäßig das von Lyman[3]) entdeckte vereinfachte Spektrum, das in einer Entladungsröhre mit einem Gemisch von Argon und Wasserstoff erhalten wird. Während die vorliegende Arbeit im Gange war, erschien eine Arbeit von Witmer[4]), in der er dieses vereinfachte Spektrum (die „Lymanbanden") analysiert. Seine Ergebnisse sind mit den unseren im großen und ganzen im Einklang, aber die Deutung weicht in einigen Punkten ab und führt z. B. zu abweichenden Werten für die kritischen Potentiale.

1. Das Absorptionsspektrum. Da Wasserstoff in einem Gebiete absorbiert, in dem Flußspat nicht mehr durchlässig ist, konnten keinerlei

---

[1]) Vorläufige Mitteilungen: Oakland Meeting der American Physical Society, Juni 1926, Nature, September 1926.

[2]) National Research Fellow.

[3]) Th. Lyman, Astroph. Journ. **33**, 96, 1911. Spectroscopy of the extreme ultraviolet, S. 79.

[4]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.

Fenster zwischen Lichtquelle und Absorptionsgefäß benutzt werden. Als kontinuierlicher Hintergrund wurde das von Lyman [1]) entdeckte kontinuierliche Spektrum benutzt, das entsteht, wenn starke Kondensatoren durch eine Kapillare entladen werden. Das Entladungsrohr war von demselben Typus wie das Lymansche. Als Absorptionsgefäß diente der ganze Vakuumspektrograph, der, wie üblich, von der Entladungsröhre durch den Spalt getrennt und bei den Absorptionsversuchen mit Wasserstoff bis zu 70 mm Druck gefüllt war. Da der Weg des Lichtes in dem von uns benutzten Spektrographen 1 m betrug, waren verhältnismäßig kleine Drucke schon genügend, um eine kräftige Absorption hervorzurufen. Spektrograph und Entladungsröhre wurden durch zwei unabhängige Pumpensysteme ausgepumpt, wodurch ein beträchtlicher Druckunterschied zwischen Entladungsröhre und Absorptionsgefäß aufrecht erhalten werden konnte.

Fig. 1 zeigt das so erhaltene Absorptionsspektrum des Wasserstoffs, und zwar wurden die verschiedenen Spektra mit 2, 4, 8, 15, 36 und

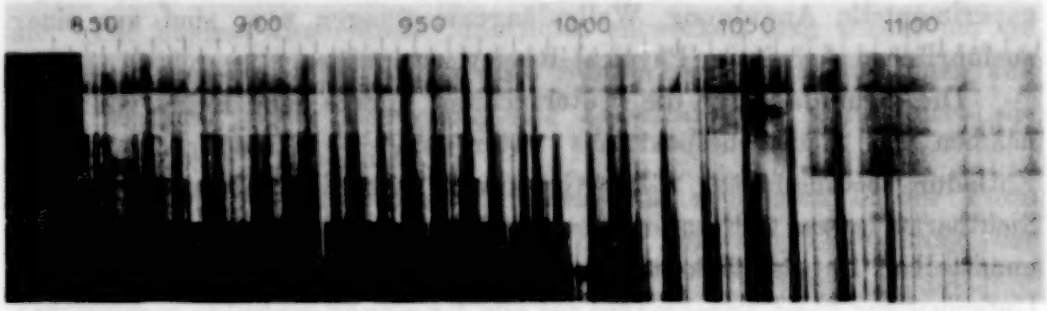


Fig. 1.

50 mm Druck im Spektrographen aufgenommen. Die Absorption des Wasserstoffmoleküls beginnt bei etwa λ 1115. Absorptionsbanden und Linien auf der Seite der längeren Wellenlängen müssen, wie Kontrollaufnahmen mit anderen Gasen zeigen, offenbar Spuren von Verunreinigungen zugeschrieben werden. Insbesondere scheint eine starke Absorptionsbande bei λ 1245 von Sauerstoff oder einer Sauerstoffverbindung herzurühren. Die Wasserstoffatomlinie λ 1215 erscheint als scharfe Absorptionslinie und bildet eine gute Bezugslinie beim Ausmessen der Platten.

Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffmoleküls zeigt eine Reihe von regelmäßig angeordneten Banden von demselben Typus wie die

[1]) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924. Vgl. auch Nature **118**, 156, 1926.

Banden des Emissionsspektrums. Die ersten Banden sind klar aufgelöst und lassen befriedigende Messungen zu. Nach den kürzeren Wellenlängen zu überdecken sie sich gegenseitig. Bei ungefähr λ 850 setzt plötzlich starke kontinuierliche Absorption ein.

2. Nomenklatur. Wir bezeichnen einen Elektronenzustand durch einen großen Buchstaben und geben den Schwingungszustand des Moleküls durch eine zugefügte Zahl an (z. B. A_5). Eine Bande ist dann z. B. angedeutet durch $C_3 - A_5$. Wir werden in dieser Arbeit nur die Elektronen- und Vibrationszustände behandeln und behalten uns ein Eingehen auf die Rotationsstruktur für eine folgende Abhandlung vor. Der Kürze halber geben wir in der folgenden Tabelle eine Bande an durch die Wellenlänge des Kopfes oder die Schwingungszahl der zweiten Linie. (Die erste Linie ist doppelt und nicht in allen Banden aufgelöst, sie kann deshalb nicht zur Darstellung der Regelmäßigkeiten dienen.)

3. Klassifikation der Banden. Die Banden zwischen λ 1000 und λ 1650 konnten in zwei Systeme eingeordnet werden, die den Übergängen von den Elektronenzuständen B und C zu dem gemeinsamen Endzustand A entsprechen. In der Tabelle 1 sind die Banden in das übliche zweidimensionale Schema eingeordnet. Die Richtigkeit der Anordnung kann auf zwei voneinander unabhängige Weisen gezeigt werden.

A. Durch Kombinationsbeziehungen. Eine Bandenlinie kann immer in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\nu = B(n', m') - A(n'', m''),$$

wobei A und B zwei beliebige Elektronenzustände sind, n die Schwingungs- und m die Rotationsquantenzahl. Greifen wir nun zwei Banden mit demselben Anfangszustand heraus, d. h. in unserem Falle zwei Banden derselben Zeile von Tabelle 1, und bilden die Differenz entsprechender Linien, so ist das Resultat

$$\Delta\nu = A(n_1, m) - A(n_2, m)$$

gänzlich unabhängig vom Anfangszustand. Wir können also die entsprechenden Differenzen für jede Zeile von Tabelle 1 bilden, und diese müssen alle untereinander identisch sein. Diese Kombinationsbeziehungen sind bei den Wasserstoffbanden tatsächlich für jede beliebige Linie einer Bande innerhalb der Grenzen der Messungsfehler erfüllt. Entsprechende Beziehungen gelten natürlich für Banden mit demselben Endzustand.

B. Die Veränderung der Rotationsenergie mit der Schwingungsquantenzahl bietet eine andere Möglichkeit, das Schema der Tabelle 1 zu prüfen. Die Rotationsenergie kann in der

Tabelle 1.

	A 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B 0	1108 90 083				1333 74 849	1394 71 613	1455 68 604	1516 65 833		1636 61 013		
1	1092 91 396				1310 76 171		1427 69 920	1486 67 122	1545 64 616	1602 62 319	1655 60 308	
2	1077 92 672					1345 74 215			1515 65 889	1569 63 605	1621 61 593	
3	1063 93 919	1112 89 782	1162 85 856		1268 78 701	1323 75 460	1378 72 450	1433 69 669	1486 67 141	1539 64 848	1589 62 834	1633 61 108
4	1049 95 128						1355 73 661			1511 66 063		
C 0	1008 99 039	1052 94 881	1097 90 964	1144 87 272	1191 83 808							
1	985	1027 97 204		1114 89 696	1159 86 115	1204 82 877						
2			1046 95 439	1068 91 748	1131 88 286	1174 85 049	1217 82 040					
3			1024 (97 492)	1105 90 328			1187 84 081	1228 81 304				
4								1200 83 214	1237 80 679			
5										1245 80 175		

Form $B\,h\,m^2$ geschrieben werden, worin $B = h/8\pi^2 I$ (I ist das „effektive" Trägheitsmoment) und m die Rotationsquantenzahl ist (nicht notwendigerweise ganz- oder halbzahlig). B hängt in erster Annäherung linear von der Schwingungsquantenzahl ab [1]):

$$B = B_0 - \alpha n.$$

Bilden wir nun in allen Banden einer Horizontalreihe von Tabelle 1 die Differenz zweier entsprechender Linien

$$\Delta\nu = B'(m_1'^2 - m_2'^2) - B''(m_1''^2 - m_2''^2),$$

so verändert sich in dieser Differenz nur B'' von Bande zu Bande. Wir erhalten also, wenn wir $\Delta\nu$ als Funktion von n'' darstellen, angenähert eine gerade Linie, und alle Geraden, die zu verschiedenen Anfangszuständen gehören, müssen einander parallel sein. Fig. 2 zeigt als Beispiel die Differenz zwischen der zweiten und dritten Linie jeder

[1]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 269, 1920; Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.

Bande [1]). Innerhalb der Messungsfehler entspricht der Verlauf der Linien genau den Erwartungen und bildet deshalb eine Bestätigung für das Schema der Tabelle 1. Die Anwendung dieses Verfahrens ist vollständig unabhängig von jeder speziellen Annahme über die Rotationsstruktur der Banden. Aus der Figur ist auch ersichtlich, daß die Rotationsenergie des A-Zustandes sehr stark, die der beiden angeregten Zustände B und C nur schwach von der Vibrationsquantenzahl abhängt.

Die Tabelle 1 möge noch mit einigen Bemerkungen erläutert werden. Die Messungsfehler betragen bei wohldefinierten Linien nur wenige Hundertstel einer Ångström-Einheit. Die absoluten Wellenlängen sind aber wegen der Unsicherheit einiger Standards mit bedeutend geringerer Sicherheit bestimmt. Da diese Unsicherheit aber nur bei den Differenzen sehr weit auseinander liegender Linien zutage tritt, ist sie für die Erkennung der Gesetzmäßigkeiten belanglos, und in der Tabelle sind die unkorrigierten Messungen angegeben, obwohl wir für einen Teil der Linien schon absolut genauere Wellenlängen haben.

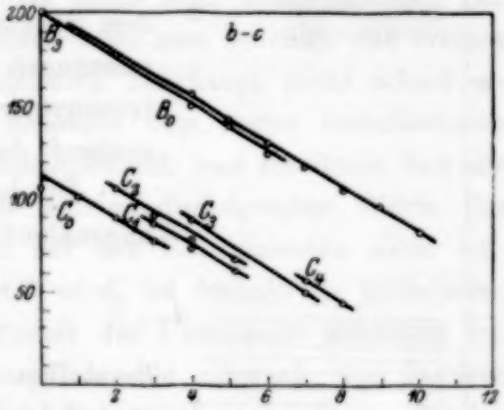


Fig. 2.

Die Struktur einer großen Anzahl von Banden läßt sich unmittelbar auf den Platten erkennen, und diese Banden sind natürlich für die Aufstellung der Regelmäßigkeiten am wichtigsten. An einigen Stellen des Spektrums sind die Regelmäßigkeiten verborgen, weil mehrere Banden sich gegenseitig überlagern, und die Auflösung des Gitters ist dort nur unvollständig. Das bringt mit sich, daß die Genauigkeit der Wellenlängen an derartigen Stellen bedeutend geringer ist, und dergleichen Linien ist natürlich keine Beweiskraft zuzusprechen. Viele Lücken der Tabelle 1 haben ihre Ursache in dem Umstand, daß die betreffenden Banden an Stellen liegen müssen, wo andere Banden stark entwickelt sind. Ihre Existenz kann deshalb noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, und sie sind aus diesem Grunde aus der Tabelle weggelassen. Das gilt z. B. für die Banden des $B - A$-Systems, die Übergängen zwischen kleinen Werten der Schwingungsquantenzahl entsprechen und die gerade in die Gegend fallen, wo die intensivsten Banden des $C - A$-Systems liegen.

[1]) Um die Figur nicht zu überladen, sind in Fig. 2 die Differenzen für die B_1- und B_2-Zustände weggelassen.

Die Banden, die A_0 als Grundzustand haben, wurden alle in Absorption gemessen. Die Meßfehler auf den Absorptionsplatten sind im allgemeinen bedeutend größer als auf den Emissionsplatten. Mehr als 15 Glieder der Serie $B_n - A_0$ lassen sich leicht in Absorption feststellen, obwohl nur die ersten acht mit einiger Genauigkeit gemessen werden können. Nur die zwei ersten Glieder der Serie $C_n - A_0$ lassen sich messen. Die weiteren fallen mit Banden der $B_n - A_0$-Serie zusammen, und in dem Teile des Spektrums ist die Auflösung nicht mehr vollständig.

Fig. 3.

4. Energiestufen. Fig. 3 stellt die gegenseitige Lage der Energieniveaus dar, wie sie aus dem Spektrum bestimmt sind. Die Absorptionsmessungen zeigen, daß A der tiefstliegende Elektronenzustand ist, so daß A_0 als der Normalzustand des Moleküls bezeichnet werden kann.

Die beiden beobachteten Systeme lassen sich angenähert durch die gebräuchliche Formel

$$\nu = \nu_e + (\omega_0' n' - x' n'^2 + \cdots) - (\omega_0'' n'' - x'' n''^2 + \cdots) \quad (1)$$

darstellen. Hierin bedeutet bekanntlich [1]) ν_e den Anteil der Elektronenenergie, ω_0 die Schwingungsfrequenz für unendlich kleine Amplituden und x eine Konstante, die gegeben ist durch die Anharmonizität des Kraftgesetzes zwischen den beiden Kernen. Nach den neueren Untersuchungen [2]) durchläuft n halbzahlige Werte [3]). Die Konstanten haben beim Wasserstoff die folgenden Werte:

	$B - A$	$C - A$
ν_e	91 562	99 986

	A	B	C
ω_0	4362	1355	2444
$2x$	229	36	134

[1]) A. Kratzer, l. c.

[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259, 1925; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1926.

[3]) Die Zahlen, die in der Tabelle und im Text zur Charakterisierung der Schwingungszustände gebraucht werden, sind um $^1/_2$ kleiner als die in (1) eingehenden Quantenzahlen.

Die Konstanten haben strenggenommen nur die obige Bedeutung, wenn die Formel (1) die Nullinien der Banden darstellt. Die Abweichungen, wenn eine wirkliche Linie genommen wird, sind aber nur unbedeutend. Bemerkenswert ist die starke Veränderung von ω_0 beim Übergang von A zu B.

5. Kritische Potentiale. Aus dem obigen Schema folgt, daß das Resonanzpotential des Wasserstoffmoleküls 11,1 Volt betragen muß. Elektronen mit 11,3, 11,4, 11,6 Volt Energie müssen imstande sein, das Molekül in den B_1-, B_2-, B_3-Zustand zu bringen, und der C_0-Zustand wird bei 12,2 Volt angeregt. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den direkt beobachteten ist nicht sehr befriedigend. Die Diskrepanz kann aber verstanden werden, wenn man bedenkt, daß erstens die kritischen Potentiale bei den Molekülen überhaupt nicht scharf erwartet werden können wegen der Existenz von etwas verschiedenen Anregungspotentialen für jeden Rotationszustand, und zweitens, daß die im Abstand von ungefähr 0,15 Volt aufeinanderfolgenden Werte der Anregungspotentiale der B_n-Zustände bei den Experimenten nicht aufgelöst werden können. Was beobachtet wird, ist deshalb ein Mittelwert, der von der relativen Wahrscheinlichkeit der Übergänge abhängig ist. Nun sind die ersten Glieder der Absorptionsserie schwach, und dadurch kann das beobachtete Resonanzpotential beträchtlich nach höheren Werten verschoben werden.

Die Lymanbanden entstehen beim Übergang vom B_3-Zustand zu den verschiedenen A_n-Zuständen. Das zeigt, daß sie in einem Argon-Wasserstoffgemisch fast ausschließlich durch Stöße zweiter Art mit angeregten Argonatomen angeregt werden. Denn wenn auch direkte Elektronenstöße eine bedeutende Rolle spielten, müßten auch die Niveaus mit Schwingungsquantenzahlen kleiner als drei angeregt werden. Banden, die Übergängen von diesen Zuständen angehören, sind aber auf den Argon-Wasserstoffplatten praktisch nicht vorhanden, obwohl sie in reinem Wasserstoff sehr stark sind. Es ist bemerkenswert, wie stark hier die Auswahl der Zustände ist, die durch die Stöße zweiter Art angeregt werden. In anderen Fällen ist beobachtet worden, daß diejenigen Zustände am stärksten durch Stöße zweiter Art angeregt werden, wobei möglichst wenig Energie in Translationsenergie umgesetzt wird. Ein solcher Resonanzeffekt scheint hier besonders stark zu wirken. Die Sache wird hier dadurch etwas kompliziert, daß vier angeregte Argonzustände $1s_5$ mit 11,50, $1s_4$ mit 11,57, $1s_3$ mit 11,67 und $1s_2$ mit 11,77 Volt

Energie in Betracht gezogen werden müssen [1]). Für die entsprechenden Zustände beim Neon ist durch Absorptionsversuche [2]) im angeregten Gase erwiesen, daß die meisten Atome in den metastabilen Zuständen s_5 und s_3 vorhanden sind, und diese werden auch bei der Anregung des Wasserstoffs die größte Rolle spielen. Vom rein energetischen Standpunkt aber bleibt es unerklärt, warum nicht auch die B_2- und B_4-Zustände in merklichem Maße angeregt werden.

6. Dissoziation. Der maximale Betrag von Schwingungsenergie, den ein Molekül aufnehmen kann, bestimmt die Dissoziationsarbeit des Moleküls, und diese ist in der letzten Zeit mit mehr oder weniger Genauigkeit für eine Reihe von Molekülen bestimmt worden [3]). Beim Wasserstoff läßt sich die Dissoziationsarbeit nach zwei voneinander unabhängigen Methoden aus dem ultravioletten Bandenspektrum ermitteln.

Die erste Methode besteht darin, die mechanische Schwingungsfrequenz $\omega_n = \frac{1}{h}\frac{\partial E}{\partial n}$ als Funktion der Schwingungsquantenzahl n darzustellen und die so erhaltene Kurve bis $\omega_n = 0$ zu extrapolieren. Die Dissoziationsarbeit ist dann $\int \omega_n \, dn$ und kann durch graphische Integration der $\omega_n = f(n)$-Kurve gefunden werden. Die Genauigkeit ist um so größer, je größer das Stück der Kurve ist, das durch Beobachtungen festgelegt ist. Witmer wandte dieses Verfahren auf die Lymanbanden an und fand 4,34 Volt für die Dissoziationsarbeit. Wir können dieses Resultat übernehmen. Obwohl ein großes Stück der ω_n-Kurve empirisch bekannt ist, ist die Unsicherheit der Extrapolation auf ungefähr 0,1 Volt zu schätzen.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit, die beim Wasserstoff angewandt werden kann, benutzt die Grenze der kontinuierlichen Absorption. Durch Absorption von Licht kann das Wasserstoffmolekül vom Normalzustand A_0 in eine Reihe von angeregten Zuständen mit verschiedener Schwingungsenergie gehoben werden. Für hohe Werte der Schwingungsquantenzahl liegen die entsprechenden Banden dichter und dichter zusammen und sind in unserem Falle nicht mehr aufgelöst. Überschreitet die Schwingungsenergie ein gewisses Maß, dann setzt Dissoziation ein, und ein kontinuierliches Spektrum wird absorbiert,

---

[1]) Vgl. K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926.

[2]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925.

[3]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, Part 3, 1925; E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

weil die beiden Atome mit beliebiger Relativenergie auseinander gehen können. Die Grenze dieser kontinuierlichen Absorption ist beim Wasserstoff besonders stark ausgeprägt. Sie liegt bei 849,4 Å.-E. oder 14,53 Volt. Das Endprodukt muß ein normales und ein angeregtes Atom im Zwei-Quantenzustand sein, das 10,15 Volt Energie hat. Es gilt also die Energiegleichung

$$D + 10{,}15 = 14{,}53,$$

woraus sich für die Dissoziationsarbeit D der Wert 4,38 Volt ergibt, der besser als zu erwarten war mit dem nach der ersten Methode gefundenen übereinstimmt.

Auf dem Energiediagramm (Fig. 3) ist die Dissoziation durch die gestrichelten Linien angegeben.

Es scheint, als ob 14,53 Volt die gemeinsame Konvergenzstelle der $B - A$- und der $C - A$-Serien ist. Eine rohe Extrapolation, die auf keine Genauigkeit Anspruch machen kann, ergibt nämlich 14,2 bzw. 14,8 Volt für die betreffenden Grenzen. Nun hat die Erfahrung gelehrt, daß bei der Dissoziation ein Molekül immer nur in zwei quantisierte Atome zerfallen kann. Für die Dissoziation in ein normales und ein Drei-Quantenatom ist aber eine Energie von 16,4 Volt erforderlich. Die extrapolierten Werte liegen nun genügend nahe bei 14,5 Volt, um den Schluß zu rechtfertigen, daß $B - A$ und $C - A$ zu derselben Grenze hin konvergieren. Das bedeutet, daß, wenn man den Abstand der Kerne eines Wasserstoffmoleküls im B- oder C-Zustand adiabatisch vergrößert, das Molekül in beiden Zuständen schließlich in ein normales und ein angeregtes Atom mit dem Elektron auf einer Zwei-Quantenbahn zerfällt. Der verschiedene Charakter des B- und C-Zustandes macht es wahrscheinlich, daß in dem einen Falle das Elektron sich auf einer 2_1-, im anderen Falle auf einer 2_2-Bahn bewegt.

Zu dem oben erwähnten kontinuierlichen Absorptionsspektrum ist ein Analogon in Emission zu erwarten. Wenn nämlich ein Molekül von einem angeregten Zustand auf ein tieferes Niveau übergeht, kann es dabei so viel Schwingungsenergie erhalten, daß es in zwei Atome dissoziiert. Es wird dann ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt, das sich an die Konvergenzstelle einer Bandenserie von der Art der Lymanbanden nach längeren Wellenlängen hin anschließt. Dieses Spektrum ist mit großer Intensität zu erwarten, wenn die Banden, die hohen Werten der Endschwingungsquantenzahl entsprechen, stark sind. Das ist beim Wasserstoff für das $B - A$-System der Fall, und es ist sehr wahrscheinlich, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das sich vom ultravioletten

Bandenspektrum bis zum Sichtbaren erstreckt, als ein Dissoziationsspektrum im obigen Sinne angesehen werden muß. Dies ist die modifizierte Blackett-Francksche[1]) Interpretation des kontinuierlichen Spektrums, und alle unsere Beobachtungen im Ultravioletten sind damit im Einklang.

7. Es ist natürlich von großer Wichtigkeit, Zusammenhänge mit dem sichtbaren Viellinienspektrum zu finden. Im Sichtbaren sind die Fulcherbanden die einzigen Regelmäßigkeiten, die ausgedehnt genug sind, um sie unmittelbar mit den ultravioletten Banden zu vergleichen. Es erscheint sicher, daß die Fulcherbanden keinem der in dieser Arbeit festgelegten Zustände A, B oder C angehören. Im Blauen gibt es aber eine Anzahl Linien, die sehr wahrscheinlich Übergängen zu den B-Zuständen angehören. Doch sind die Resultate noch zu unvollständig, um hier schon mitgeteilt zu werden.

University of California, Department of Physics, Sept. 1926.

[1]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925; J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 266, 1926.

Experimentelle Beiträge zur Theorie der Diffusionsvorgänge.

Von **E. Wilke** und **W. Strathmeyer** in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1926.)

Es wird in vorliegender Arbeit zunächst eine Methode mitgeteilt, welche es erlaubt, den Diffusionsvorgang in allen Schichten zu allen Zeiten mit großer Genauigkeit messend zu verfolgen. Der früher immer angenommene Einfluß von Erschütterungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit ist nicht vorhanden; dagegen ist der Einfluß von Temperaturschwankungen viel größer als angenommen wurde; deshalb wird derselbe besonders sorgfältig ausgeschaltet. Messungen an Halogenwasserstoffsäuren in hohen Konzentrationen ergaben, daß der Diffusionskoeffizient derselben mit der Konzentration periodisch ansteigt und wieder sinkt.

Seitdem Fick[1]) das Diffusionsgesetz in die bekannte Form gekleidet hat, ist sowohl auf dem Gebiete des Experiments als auch auf dem theoretischer Ableitung und Entwicklung eine ganze große Anzahl von Arbeiten erschienen. Von älteren Arbeiten, welche speziell darauf hin zielten, den Diffusionskoeffizienten der Substanzen in Lösungen zu bestimmen, sind hier in erster Linie zu nennen jene von Graham[2]), Stephan[3]), Schuhmeister[4]), Scheffer[5]), Long[6]), Weber[7]), Wiedeburg[8]), Arrhenius[9]), Abegg[10]) und Öholm[11]). Das Prinzip dieser Messungen, mit Ausnahme der Weberschen Messung, bestand darin, die aus einem Diffusionsgefäß hinausdiffundierte, gesamte Sustanzmenge zu bestimmen

Neuerlich hat Cohen[12]) ausführliche Versuche angestellt, bei welchen die gesamte Diffusionssäule in Schichten unterteilt und die mittlere Konzentration in jeder Schicht bestimmt wurde.

---

[1]) Ad. Fick, Pogg. Ann. **94**, 59, 1855.
[2]) Th. Graham, Phil. Trans. 1850, S. 1 und 905; 1851, S. 483.
[3]) J. Stephan, Wien. Ber. **78** [2], 957, 1878; **79** [2], 161, 1879.
[4]) J. Schuhmeister, ebenda **79** [2], 603, 1879.
[5]) J. J. Scheffer, ZS. f. phys. Chem. **2**, 390, 1888.
[6]) J. H. Long, Wied. Ann. **9**, 613, 1880.
[7]) F. H. Weber, ebenda **7**, 536, 1879.
[8]) O. Wiedeburg, ebenda **41**, 675, 1890.
[9]) Sv. Arrhenius, ZS. f. phys. Chem. **10**, 51, 1892.
[10]) R. Abegg, ebenda **11**, 248, 1893.
[11]) L. W. Öholm, ebenda **50**, 309, 1904.
[12]) E. Cohen, ebenda **103**, 359, 1923.

Die Ergebnisse der ersten Messungen haben aber bereits einwandfrei erkennen lassen, daß das Ficksche Gesetz nicht imstande ist, den Diffusionsvorgang richtig zu beschreiben. Die in diesem Gesetz enthaltene Diffusionskonstante ist eben keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentration.

Die oben besprochenen Methoden sind aber alle nicht imstande, den Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration zu bestimmen. Erst durch Benutzung optischer Meßmethoden war dies möglich. Es war in erster Linie Wiener[1]), welcher hier bahnbrechend wirkte. Seine Methode, welche später von Heimbrodt[2]) und Thovert[3]) ausgebaut wurde, gestattet, den Verlauf des Diffussionsvorganges in allen Stadien und an allen Punkten im Diffusionsraum zu verfolgen. Doch auch diese Methode wird den Anforderungen nicht gerecht, welche man stellen muß, wenn man das Diffusionsgesetz in allen Einzelheiten nachprüfen will. Bereits Fürth[4]) weist darauf hin, daß die Möglichkeit besteht, daß abgesehen von der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration auch eine solche von dem Diffusionsgefälle vorhanden sein kann.

Zur Prüfung dieser Frage genügt aber die Genauigkeit auch der Wienerschen Methode nicht, denn bei der letzteren ist es kaum möglich, den von einem Konzentrationsniveau zurückgelegten Weg auf 1 Proz. genau zu bestimmen, da das Ausmaß des Diffusionsgefäßes selbst nicht genügend groß ist. Andererseits wird es sich kaum vermeiden lassen, durch die notwendige intensive Beleuchtung (Wärmewirkung) Konvektionsströme zu erzeugen. Der Einfluß der Temperatur und noch mehr der Einfluß der Temperaturschwankungen ist viel größer, als man bisher annahm. Dagegen wurde der Einfluß von Erschütterungen weit überschätzt.

Das Problem der konzentrierten Lösungen, besonders die Frage nach der Größe der Ionen ließ es wünschenswert erscheinen, den Vorgang der Diffusion in seinen Einzelheiten genauer zu studieren.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, welche nur als eine vorläufige Veröffentlichung angesehen werden mag, zunächst in experimenteller Hinsicht diesem Problem näherzutreten. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Inauguraldissertation des einen von uns verwiesen[5]).

---

[1]) O. Wiener, Wied. Ann. **49**, 143, 1893.
[2]) F. Heimbrodt, Diss. Leipzig 1903.
[3]) J. Thovert, Ann. chim. phys. (7) **26**, 366, 1912.
[4]) R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925.
[5]) W. Strathmeyer, Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

Experimenteller Teil.

Die Leitlinien für die notwendige Experimentalanordnung sind durch das oben Gesagte gegeben: Die Methode muß es ermöglichen, in jedem beliebigen Zeitpunkt und an jedem beliebigen Punkt im Diffusionsraum die Konzentration mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Hierfür erwies sich eine Methode, bei welcher die Konzentration mit Hilfe von kleinen Schwimmern von bestimmten spezifischen Gewichten gemessen wurde, als vorzüglich brauchbar. Diese Schwimmer bestanden aus feinen Glaskapillärchen von höchstens 1 mm Durchmesser und etwa 2 cm Länge, welche schon in einer homogenen Flüssigkeit ohne Konzentrationsgefälle vollständig horizontal schwammen. Die Herstellung dieser Schwimmer ist eine äußerst mühselige und zeitraubende Arbeit, denn es ist nicht möglich, einen brauchbaren Schwimmer in zielbewußter Weise herzustellen; man ist hier darauf angewiesen, aus einer sehr großen Anzahl solcher Kapillärchen diejenigen auszusuchen, welche einerseits ein brauchbares spezifisches Gewicht haben und welche andererseits horizontal schwimmen. Es waren hier ungefähr 5000 solcher Schwimmer, aus welchen die wenigen brauchbaren ausgelesen wurden. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung auf diesem Wege ist ganz außerordentlich groß.

Soll nun auch die Bestimmung des von einem Konzentrationsniveau zurückgelegten Weges dieselbe Genauigkeit wie die Konzentrationsbestimmung haben, dann ist es notwendig, den Diffusionsweg reichlich lang zu machen. Es ist gut möglich, die Lage eines Schwimmers auf 0,1 mm genau zu bestimmen. Bei einem Wege von einem Dezimeter ist damit eine Genauigkeit von 0,1 Proz. erreicht.

Die Versuchsdauer wurde auf Wochen ausgedehnt; so hatte die Zeitbestimmung auch keinerlei Schwierigkeiten.

Die Diffusionsgefäße waren sorgfältig ausgesucht, streng zylindrische Glasröhren von etwa 6 cm Durchmesser und 1 m Länge.

Trotzdem einige Vorversuche gezeigt hatten, daß der in älteren Arbeiten immer wieder betonte störende Einfluß mechanischer Erschütterungen ganz und gar nicht vorhanden war, wurden die Röhren weitestgehend erschütterungsfrei aufgestellt; sie ruhten auf einem System von zwei Zementblöcken von je etwa 400 kg Gewicht. Der erste Block ruhte auf vier Gummiunterlagen auf einem Zementboden in einem geeigneten Kellerraum; der zweite ruhte wiederum auf vier Gummiklötzen auf dem ersten Block. Diese Aufstellung isolierte fast ideal vor Erschütterungen,

welche aus dem Boden kommen konnten. Mit einem einfachen Störungsmesser, bestehend aus einem geeignet gebauten Mikrophon und Telephon, wurde festgestellt, daß selbst sehr starke Erschütterungen des Zementbodens in unmittelbarer Nähe der Blöcke auf den letzteren nicht mehr wahrnehmbar waren, während ein ganz leichtes Klopfen mit dem Fingernagel an dem oberen Blocke in dem Telephon ein lautes Geräusch hervorrief.

Vorversuche hatten aber andererseits ergeben, daß Temperaturschwankungen, wie sie normalerweise in Kellerräumen immer vorhanden sind, einen ganz ungeahnten, störenden Einfluß hatten. Dieses Moment wurde in den älteren Arbeiten nirgends genügend berücksichtigt. Diese Erkenntnis gab Anlaß, den Versuchsraum thermostatisch zu regulieren. Mit Hilfe eines Toluolregulators von sehr großer Oberfläche aus dünnstem Spindelglas, welcher frei im Raume stehend (nicht etwa an der Wand) untergebracht war, ferner mit Hilfe eines Relais wurden drei Heizlampen, je 250 Watt, ein- und ausgeschaltet. Ein dauernd laufender Ventilator sorgte für gleichmäßige Wärmeverteilung im Raume. So gelang es denn auch, die Temperatur im Versuchsraum während der Dauer eines Versuches, also sechs Wochen lang, innerhalb von $^2/_{100}$ Graden konstant zu halten. Die Versuchsröhren standen nicht frei im Raume, sondern waren nochmals in einem Beobachtungskasten eingeschalt.

Das Füllen der Röhren und das Überschichten der unteren konzentrierten Lösung mit Wasser geschah folgendermaßen: Die untere Hälfte der Röhre wurde mittels einer langen Kapillare vorsichtig, ohne die obere Röhrenwand zu bespritzen, gefüllt. Bei dem darauf folgenden Überschichten mit reinem Wasser wurde auf die Trennungsfläche eine dünne Korkscheibe gebracht und das Wasser in dünnstem Strahle aus der Kapillare auf die Korkscheibe laufen gelassen. So wurde eine ganz scharfe Trennungsfläche erhalten. Die Korkscheibe war vorher mit Wasser imbibiert worden, dadurch nahm sie beim Aufsteigen keine Spur der Salzsäure mit.

Vorversuche, den Einfluß der Erschütterungen betreffend.

Um den Einfluß der Erschütterungen auf den Diffusionsvorgang zu untersuchen, wurden gleichzeitig zwei Röhren mit gleichen Schwimmern angesetzt. Die eine der beiden Röhren war erschütterungsfrei auf den oben beschriebenen Zementblöcken aufgestellt, die andere stand auf einer Wandkonsole, auf deren Unterseite ein Elektromotor mit exzentrischem Rade angebracht war. Der letztere lief während der ganzen Dauer des Versuchs von 12 Tagen. Die Erschütterungen, welche derselbe auf die

darüber aufgestellte Röhre ausübte, waren so heftig, daß auf der Flüssigkeitsoberfläche in der 1 m langen Diffussionsröhre dauernd eine leichte Wellenbewegung sichtbar war.

Tabelle 1.

Tag	Ohne Erschütterungen x	Mit Erschütterungen x	Tag	Ohne Erschütterungen x	Mit Erschütterungen x
1	3,45	3,45	7	8,6	8,35
2	4,55	4,9	8	9,05	8,95
3	5,40	5,45	9	9,30	9,35
4	6,20	6,0	10	9,85	9,9
5	7,10	7,10	11	10,3	10,25
6	7,60	7,55	12	10,7	10,7

x = von den Schwimmern zurückgelegter Weg in Zentimetern.

Wie man obiger Tabelle entnehmen kann, sind die beiden gleichen Schwimmer in beiden Röhren genau gleich schnell gewandert, d. h. die Diffusion ist in beiden Röhren genau gleichmäßig verlaufen. Die kleinen Abweichungen in den x-Werten rühren von geringen Temperaturschwankungen her, da zur Zeit der Vorversuche die Temperaturregulierung noch nicht einwandfrei funktioniete.

Vorversuche, den Einfluß von Temperaturschwankungen betreffend.

Um den Einfluß der Temperaturschwankungen zu untersuchen, wurden wiederum zwei Röhren unter den gleichen Bedingungen angesetzt; die eine stand in dem thermostatisch regulierten Zimmer, die andere stand in einem anderen Kellerraum, in welchem die in Kellerräumen immer vorhandenen Temperaturschwankungen auftraten. Die Temperatur im Thermostatenraum betrug etwa 20°, die in dem nicht regulierten im Mittel 16° C. Es wäre also normalerweise zu erwarten gewesen, daß das Fortschreiten der Diffusion bei 16° C in allen Konzentratiosniveaus langsamer ginge als bei der höheren Temperatur des Thermostatenraumes. Wie man der Tabelle 2 entnehmen kann, ist dies in den hohen Konzentrationen nicht der Fall; die schweren Schwimmer fallen trotz niedrigerer Temperatur rascher als jene in den anderen Röhren bei höherer aber gleichmäßiger Temperatur. Bei niederen Konzentrationen wird ein solcher Effekt auch eintreten, doch ist dort der Einfluß nicht so groß, daß eine direkte Umkehrung des Temperatureinflusses eintritt.

Wie leicht in einer Diffusionsröhre durch Temperaturschwankungen Konvektionsströme hervorgerufen werden, kann man sehr deutlich an den Schwimmern beobachten. Ein in einem Konzentrationsgefälle horizontal schwimmender Schwimmer stellt sich in kürzester Zeit schief, wenn man eine Ableselampe (Glühbirne) für einige Sekunden nur einer Schwimmerspitze nähert. Auch die strahlende Wärme des Beobachters genügt, um den Effekt in beobachtbarer Weise hervorzurufen.

Tabelle 2.

Aufsteigende Schwimmer		Fallende Schwimmer	
thermostatisch x	schwankend x	thermostatisch x	schwankend x
6,05	3,05	3,05	2,7
7,6	5,8	3,65	3,7
8,85	6,6	4,3	4,2
10,05	7,85	4,9	4,95
11,05	9,05	5,4	5,5
12,0	10,05	5,8	6,1
12,85	11,05	6,1	6,6
13,65	11,75	6,5	6,7
14,45	12,65	6,9	7,5
15,2	13,8	7,3	8,1
15,9	14,8	7,7	8,3
16,5	15,4	8,0	8,6
17,15	16,05	8,3	8,75
17,7	16,8	8,6	9,2

Berechnung der Konstanten des Fickschen Gesetzes.

Um ein angenähertes Bild des Verlaufes der Konstanten mit der Konzentration zu erhalten, wurde zu deren Berechnung die Gleichung verwendet:

$$D = \frac{x^2}{4t} \cdot \frac{1}{u^2}, \tag{1}$$

wenn

$$\psi(u) = 1 - \frac{2c}{c_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \text{ [1]} \tag{2}$$

ist.

Darin bedeutet c die Konzentration im Punkte x, wenn die x-Werte von der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten aus gezählt werden. c_0 ist die Ausgangskonzentration. Obige Gleichung findet Verwendung, wenn die Diffusionsräume unendlich lang sind. In einer 1 m langen Röhre

[1]) Siehe R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 721, 1925.

ist diese Bedingung angenähert erfüllt, solange der diffundierende Stoff in der entlegensten Schicht nicht nachweisbar ist bzw. seine Konzentration nicht nachweislich ändert.

Für den Fall, daß der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Konzentration ist, hat Boltzmann[1]) die verallgemeinerte Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{3}$$

integriert. Sie führt zu den Beziehungen

$$D = \frac{1}{2t\frac{dc}{dx}}\int_x^\infty \frac{dc}{dx}\,x\,dx \tag{4}$$

und

$$D = \frac{x^2}{4\sqrt{t^3}\frac{dc}{dt}}\int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}}\,\frac{dc}{dt}\,dt. \tag{4a}$$

Die Gleichung (4a) hat Fürth[2]) benutzt, um den Gang des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration zu bestimmen.

Unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient eine lineare Funktion der Konzentration ist, hat Wiedeburg[3]) die spezielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{kc}{2}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 \tag{5}$$

integriert.

Damit sind aber schon zwei willkürliche Konstanten in die Gleichung eingeführt.

Wie unten gezeigt werden wird, trifft diese Annahme bei den Halogenwasserstoffsäuren nicht zu. Der Gang der Konstanten des ursprünglichen, des Fickschen Gesetzes deutet darauf hin, daß auch die oben angenommene Funktion für den Diffusionskoeffizienten durch zwei Maxima hindurchgehen muß.

Ferner deuten die Zahlen darauf hin, daß die Geschwindigkeit des Diffusionsflusses nicht proportional dem Gefälle ist, sondern daß bei

---

[1]) L. Boltzmann, Münchn. Ber. **24**, 211—217, 1894; Wied. Ann. **53**, 959, 1894; Wien. Ber. **86** [2], 1073, 1882.

[2]) R. Fürth, l. c.

[3]) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 675, 1890.

starken Gefällen die Geschwindigkeit relativ zu klein ist. Wie den Tabellen 3, 4 und 5 zu entnehmen ist, liegen die Werte von D in den ersten Tagen, also zur Zeit großer Gefälle, durchweg niedriger als nach längerer Zeit.

Nun bleibt noch die Frage zu beantworten, ob es nicht möglich wäre, daß auch weiter entfernte Schichten maßgebend sind für die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchtretende Substanzmenge.

Durch eine kürzlich erschienene Arbeit des einen von uns [1]) ist dieser letztere Fall wahrscheinlich geworden. Es wurde dort gezeigt, daß in

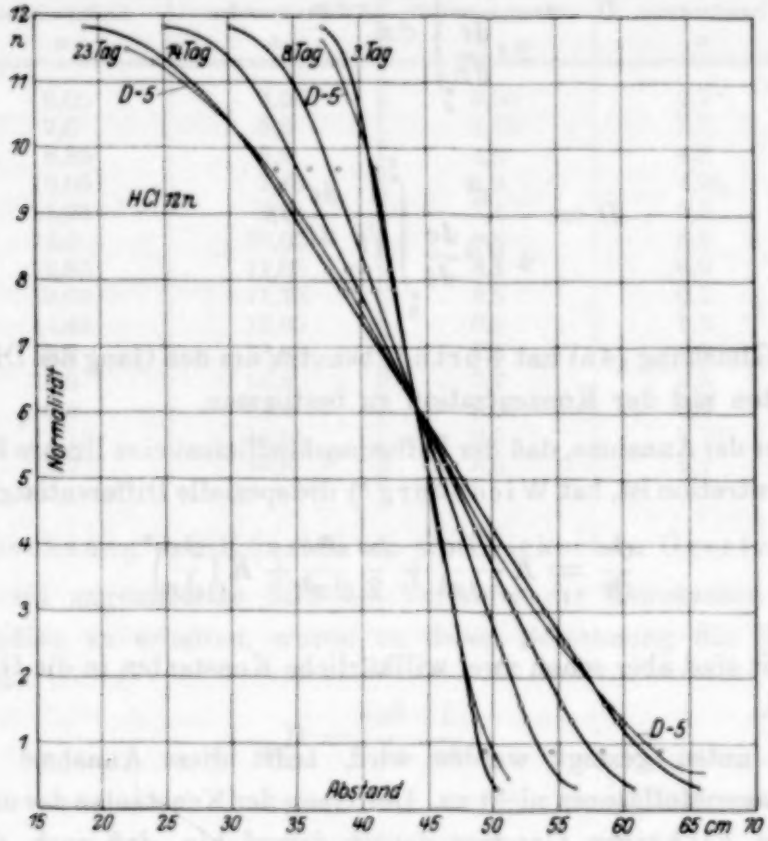


Fig. 1.

konzentrierten Lösungen der Halogenwasserstoffe die Ionen sich gegenseitig drücken. Ein solcher Druck würde sich durch die ganze Masse hindurch fortpflanzen. Ferner wurde dort gezeigt, daß der osmotische Druck der Halogenionen sich unstetig ändert, indem die Proportionalitätskonstante zwischen osmotischem Druck und der Konzentration an zwei

[1]) E. Wilke, ZS. f. phys. Chem. **121**, 401, 1926.

Punkten der Konzentration sich sprungartig ändert. Das Diffusionsgesetz sollte aber richtiger heißen, wenn S die Substanzmenge und p der osmotische Druck ist:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial p}{\partial x}, \tag{6}$$

denn die treibende Kraft ist eigentlich das Gefälle des osmotischen Druckes. Daraus geht aber hervor, daß es kaum möglich sein wird, eine mathematische Formel aufzustellen, welche imstande wäre, den Diffusionsvorgang über ein großes Konzentrationsbereich hin richtig zu beschreiben. Für

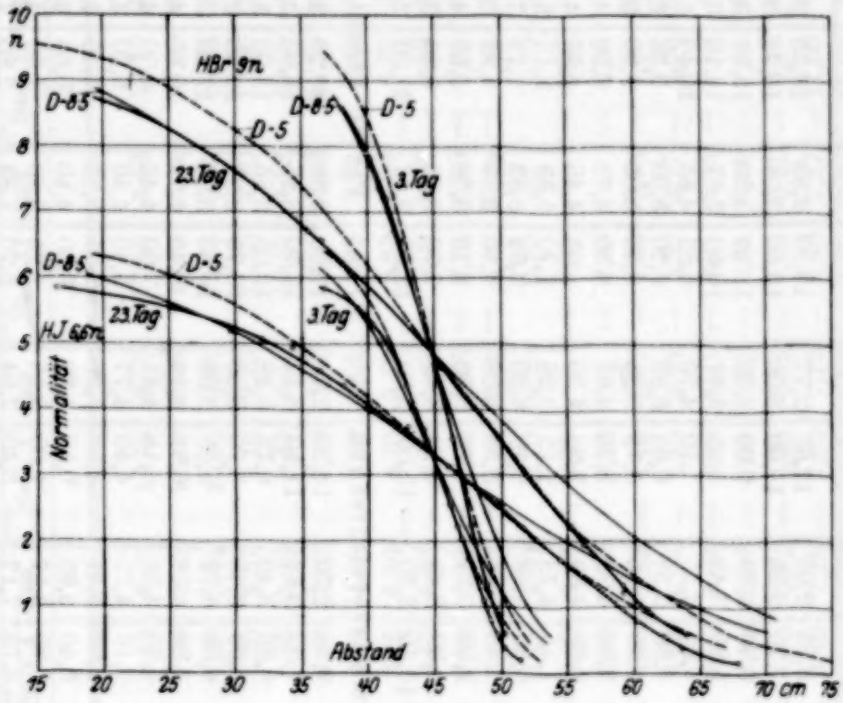


Fig. 2.

verschiedene Bereiche werden verschiedene Konstanten und sogar verschiedene Gesetze gelten. Bei Betrachtung der Tabellen 3, 4 und 5 und der Kurven sieht man zunächst, daß die Werte von D bei gleichen Konzentrationen mit dem Atomgewicht des Halogens stark zunehmen, während man das Gegenteil erwarten sollte, daß die schwereren und gleichzeitig größeren Jodionen wesentlich langsamer diffundieren müßten als die leichteren und kleineren Bromionen und Chlorionen. Dazu ist noch zu bemerken, daß der osmotische Druck der Halogenionen in umgekehrter Reihenfolge bei höheren, aber jeweils gleichen Konzentrationen zu- bzw. abnimmt, also bei den Chlorionen am größten ist.

Tabelle 3. Salzsäure. $c_0 = 12{,}2\,n$. 19,67°C Versuchstemperatur.

Spezifisches Gewicht d. Schwimmer	Konzentration in Normalitäten	Nach 2 Tagen		Nach 4 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 12 Tagen		Nach 16 Tagen		Nach 20 Tagen		Nach 22 Tagen	
		x	D	x	D	x	D	x	D	x	D	x	D	x	D
1,0050	0,329	6,05	2,46	8,85	2,63	12,85	2,77	15,90	2,83	18,35	2,83	20,50	2,83	21,50	2,83
1,0133	0,685	5,20	2,67	7,70	2,95	11,00	3,00	13,60	3,05	15,75	3,07	17,60	3,07	18,60	3,01
1,0239	1,356	4,30	3,10	6,30	3,29	9,00	3,40	11,20	3,50	12,95	3,40	14,55	3,55	15,15	3,50
1,0281	1,603	3,95	3,15	5,85	3,42	8,45	3,57	10,50	3,67	12,10	3,65	13,65	3,73	14,25	3,70
1,0431	2,52	3,30	4,05	4,95	4,55	7,10	4,70	8,85	4,85	10,40	5,03	11,55	4,95	11,95	4,83
1,0511	3,00	3,10	5,05	4,60	5,58	6,65	5,83	8,20	5,95	9,55	6,05	10,70	6,03	11,20	6,03
1,0552	3,25	2,60	4,35	4,00	5,15	5,75	5,35	6,85	5,05	8,30	5,55	9,40	5,70	9,85	5,68
1,0562	3,31	2,45	4,05	3,60	4,38	5,25	4,65	6,50	4,73	7,50	4,72	8,40	4,70	8,90	4,83
1,0715	4,25	1,40	3,23	2,20	4,00	3,20	4,20	4,05	4,45	4,50	4,20	5,20	4,45	5,55	4,62
1,0828	4,96	1,00	4,53	1,45	4,78	2,15	5,28	2,70	5,53	3,15	5,63	3,50	5,52	3,70	5,60
1,0951	5,73	0,20	5,85	0,50	5,68	0,70	6,20	0,95	6,83	1,15	7,50	1,35	8,28	1,45	8,83
1,1288	7,86	— 1,70	5,25	— 2,45	5,45	— 3,50	5,58	— 4,30	5,57	— 4,95	5,53	— 5,55	5,55	— 5,90	5,73
1,1326	8,17	— 2,10	5,65	— 3,00	5,77	— 4,25	5,80	— 5,15	5,78	— 5,55	4,95	— 6,55	5,53	— 6,90	5,58
1,1555	9,70	— 3,05	3,45	— 4,30	3,43	— 6,10	3,45	— 7,70	3,65	— 8,90	3,68	— 10,10	3,78	— 10,60	3,78
1,1848	11,84	— 7,15	3,45	— 10,45	3,70	— 15,00	3,80	— 18,40	3,42	— 21,50	3,98	— 24,10	3,93	— 25,40	3,95

Tabelle 4. Bromwasserstoffsäure. $c_0 = 9{,}74\,n$. 19,67°C Versuchstemperatur.

1,0054	0,161	6,85	2,58	9,90	2,70	14,20	2,77	17,50	2,80	20,20	2,80	22,70	2,80	23,75	2,80
1,0245	0,580	5,30	2,90	7,80	3,13	11,10	3,17	13,70	3,25	15,90	3,27	17,75	3,25	18,60	3,25
1,0393	0,932	4,70	3,25	6,80	3,40	9,75	3,48	12,05	3,55	13,90	3,55	15,60	3,55	16,30	3,55
1,0519	1,212	4,25	3,40	6,05	3,45	8,70	3,55	10,70	3,57	12,30	3,57	13,80	3,58	14,40	3,55
1,0570	1,339	4,20	3,70	6,00	3,78	8,65	3,95	10,60	3,93	12,20	3,93	13,70	3,95	14,30	3,93
1,0838	1,950	3,30	3,83	4,80	4,11	6,85	4,16	8,45	4,22	9,85	4,28	10,90	4,23	11,45	4,23
1,0961	2,230	2,90	3,80	4,30	4,18	6,15	4,31	7,60	4,42	8,70	4,30	9,80	4,35	10,30	4,35
1,1300	2,990	2,20	4,73	3,10	4,72	4,40	4,77	5,40	4,80	6,20	4,76	6,90	4,71	7,25	4,71
1,1567	3,590	1,50	4,90	2,20	5,41	3,10	5,36	3,85	5,51	4,40	5,40	4,95	5,45	5,15	5,35
1,2024	4,640	0,30	6,35	0,40	5,65	0,50	4,37	0,60	4,10	0,65	3,68	0,70	3,40	0.70	3,10
1,2339	5,37	— 0,40	2,33	— 0,70	3,57	— 1,00	3,65	— 1,25	3,80	— 1,50	4,08	— 1,70	4,08	— 1,75	4,07
1,2934	6,70	— 2,60	6,98	— 3,70	7,12	— 5,40	7,64	— 6,70	7,83	— 7,80	7,96	— 8,70	7,93	— 9,35	8,31
1,3160	7,20	— 3,40	6,88	— 5,00	7,55	— 7,20	7,88	— 9,00	8,16	— 10,35	8,08	— 11,60	8,16	— 12,30	8,28
1,3238	7,37	— 3,80	7,43	— 5,70	8,38	— 8,10	8,45	— 9,60	7,92	— 11,30	8,28	— 12,50	8,03	— 13,20	8,05
1,3443	7,82	— 4,50	6,58	— 6,50	7,00	— 9,60	7,58	— 11,80	7,66	— 13,70	7,80	— 15,50	7,91	— 16,20	7,86
1,3769	8,58	— 6,60	7,75	— 9,65	8,30	— 13,80	8,56	— 16,70	8,28	— 20,00	8,93	— 22,30	8,93	— 23,40	8,93

Tabelle 5. Jodwasserstoffsäure. $c_0 = 6{,}64\,n$. 19,67° C Versuchstemperatur.

Spezifisches Gewicht d. Schwimmer	Konzentration in Normalitäten	Nach 2 Tagen		Nach 4 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 12 Tagen		Nach 16 Tagen		Nach 20 Tagen		Nach 22 Tagen	
		x	D	x	D	x	D	x	D	x	D	x	D	x	D
1,0137	0,176	6,55	2,87	9,55	3,05	13,75	3,15	17,05	3,23	19,70	3,24	22,10	3,27	23,15	3,37
1,0393	0,371	5,15	2,64	7,70	2,95	11,10	3,05	13,75	3,11	15,90	3,13	17,90	3,19	18,75	3,17
1,0519	0,566	4,85	3,13	7,20	3,44	10,30	3,53	12,75	3,35	14,75	3,61	16,65	3,67	17,40	3,67
1,0723	0,797	4,20	3,19	6,30	3,57	9,10	3,75	11,25	3,80	13,00	3,83	14,60	3,83	15,40	3,91
1,0883	0,976	4,00	3,63	5,85	3,90	8,40	4,01	10,45	4,12	12,05	4,12	13,55	4,17	14,25	4,18
1,0961	1,066	3,80	3,66	5,60	4,02	8,10	4,17	10,10	4,32	11,70	4,35	13,15	4,38	13,80	4,39
1,1567	1,728	2,70	4,41	4,00	4,83	5,80	5,07	7,25	5,33	8,40	5,33	9,35	5,28	9,85	5,33
1,1862	2,040	2,20	4,76	3,25	6,30	4,70	5,43	5,85	5,63	6,70	5,53	7,50	5,55	7,90	5,62
1,2024	2,220	1,90	4,89	2,85	5,52	4,00	5,46	5,00	5,45	5,80	5,70	6,50	5,77	6,85	5,81
1,2339	2,557	1,30	4,93	2,00	5,83	2,95	6,35	3,75	6,80	4,35	6,85	4,90	6,98	5,05	6,75
1,2875	3,14	0,35	6,33	0,50	6,47	0,80	8,63	0,95	8,13	1,15	8,91	1,30	9,11	1,35	8,95
1,2934	3,20	0,30	11,75	0,45	13,00	0,70	16,20	0,90	—	1,00	—	1,10	—	1,10	—
1,3238	3,52	— 0,20	4,95	— 0,20	2,47	— 0,25	—	— 0,25	—	— 0,25	—	— 0,35	—	— 0,35	—
1,3160	3,44	— 0,30	3,85	— 0,30	1,88	— 0,40	—	— 0,40	—	— 0,55	—	— 0,60	—	— 0,60	—
1,3443	3,74	— 0,60	3,52	— 0,80	3,13	— 1,10	2,97	— 1,30	2,75	— 1,60	3,13	— 1,75	2,99	— 1,85	3,05
1,3769	4,07	— 1,40	5,33	— 2,00	6,06	— 2,80	5,95	— 3,50	6,17	— 4,00	6,05	— 4,60	6,43	— 4,80	6,37
1,4015	4,36	— 1,90	5,58	— 2,80	6,03	— 4,00	6,21	— 4,95	6,35	— 5,75	6,40	— 6,40	6,35	— 6,80	6,50
1,4243	4,58	— 2,40	5,85	— 3,40	5,88	— 5,00	6,27	— 6,05	6,21	— 7,25	6,68	— 8,00	6,50	— 8,50	6,68
1,4589	4,94	— 3.10	5,55	— 4,50	5,92	— 6,60	6,33	— 8,00	6,21	— 9,10	6,00	— 10,20	6,03	— 10,50	5,80
1,4708	5,06	— 3,65	6,51	— 5,40	7,18	— 7,60	7,13	— 9,40	7,27	— 11,00	7,45	— 12,25	7,41	— 12,95	7,50
1,4830	5,18	— 4,43	7,45	— 6,30	8,31	— 9,05	8,56	— 11,20	8,76	— 13,00	8,88	— 14,60	8,88	— 15,35	8,98
1,5170	5,53	— 5,60	8,38	— 8,00	8,53	— 11,40	8,71	— 14,10	8,85	— 16,40	8,96	— 18,40	9,01	— 20,40	10,15
1,5488	5,84	— 8,10	11,85	— 11,60	13,05	— 16,50	12,34	— 20,20	12,30	— 23,65	12,66	— 26,70	12,87	— 28,40	13,30

Ferner ist zu sehen, daß der Wert von D mit steigender Konzentration bei allen drei Säuren stark zunimmt, daß aber zwei Maxima zu existieren scheinen, und zwar bei den Konzentrationen dreifach und sechsfach normal. Das Ansteigen der D-Werte mit der Konzentration rührt zum Teil von dem abnorm hohen osmotischen Druck der Halogenionen in hohen Konzentrationen her[1]).

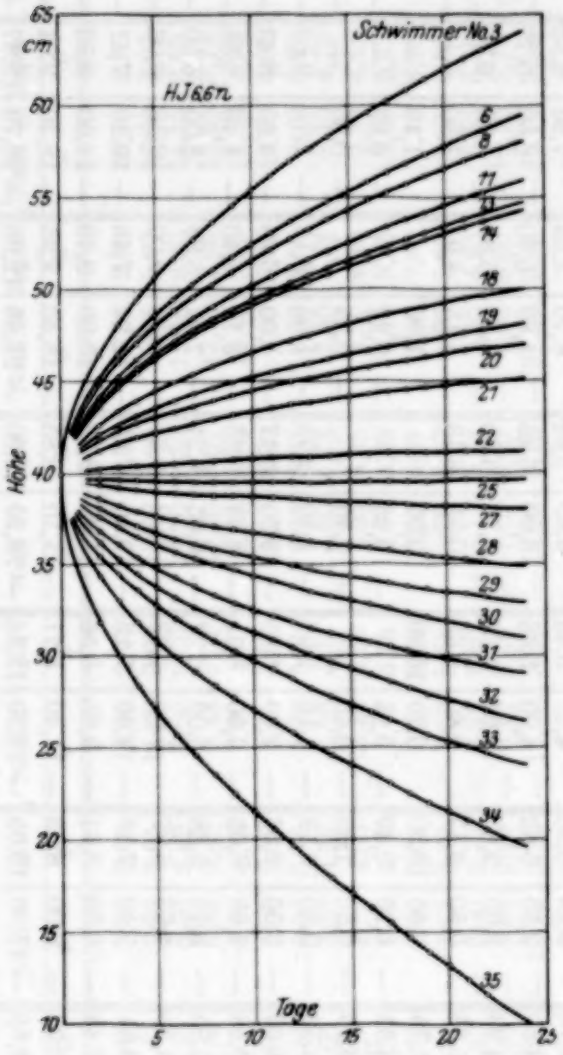


Fig. 3.

Betrachtet man die c, x-Kurve für Salzsäure, Fig. 1, dann fällt auf, daß anstatt des S-förmigen Verlaufes im Bereich zwischen etwa einfach normal und etwa zehnfach normal eine gerade Linie auftritt. Bei Bromwasserstoff und Jodwasserstoff (Fig. 2) hingegen hat die c, x-Kurve einen Knick in dem Berührungspunkt der beiden Flüssigkeiten. Die in den Fig. 1 und 2 punktiert und fein ausgezogenen Kurven sind berechnet für die jeweils dort angegebenen Werte von D.

Bemerkenswert ist ferner, daß ziemlich durchgängig für alle Konzentrationen die D-Werte in den ersten Tagen kleiner sind als bei den späteren Beobachtungen, wenn der Diffusionsvorgang bereits weiter fortgeschritten ist. Dies deutet darauf hin, daß die Diffusionskonstante eine Funktion des Gefälles ist, daß also die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt gleich Eins hindurchwandernde Substanzmenge nicht dem Gefälle proportional ist, sondern eine Funktion desselben. Fig. 3 gibt den zeitlichen

[1]) Siehe E. Wilke und Kieninger, ZS. f. phys. Chem. **116**, 215, 1925 und E. Wilke, ZS. f. phys. Chem. **121**, 401, 1926.

Verlauf in Form der x, t-Kurve. Da der osmotische Druck bzw. die Proportionalitätskonstante desselben mit der Konzentration sich sprungweise ändert, wird es notwendig sein, nur Versuche anzustellen, welche nur jene Konzentrationsbereiche bestreichen, in welchen sich der osmotische Druck stetig mit der Konzentration ändert; dann wird aber auch die Anwendung der von Boltzmann integrierten Gleichung beste Dienste leisten.

Es sind diesbezügliche Versuche im Gange, bei welchen eine weitere Verfeinerung der Meßmethode angestrebt wird und welche gerade auf die Unterteilung in „stetige" Konzentrationsbereiche abzielen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Quantentheorie in hydrodynamischer Form.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 25. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, daß man die Schrödingersche Gleichung des Einelektronenproblems in die Form der hydrodynamischen Gleichungen transformieren kann.

Nach E. Schrödinger[1]) wird die Quantentheorie des Einelektronenproblems beherrscht von der „Amplitudengleichung“:

$$\Delta \psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - U)\psi_0 = 0, \qquad \psi = \psi_0 e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet W die Energie des Systems, U die potentielle Energie als Funktion des Ortes des Elektrons, m dessen Masse Man suche eine Lösung, die überall endlich und stetig ist. Das ist nur für gewisse Werte von W möglich. Diese „Eigenwerte“ W_i sollen dann die Energien sein, die das System in seinen „Quantenzuständen“ besitzt. Sie sind bekanntlich spektroskopisch festzustellen. Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung spricht durchaus für die Brauchbarkeit der hiermit festgelegten Rechenmethode.

Zu jedem Eigenwert gehört eine „Eigenlösung“, welche normiert und mit dem Zeitfaktor $e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}$ versehen sein soll und nach Schrödinger das, was im System vorgeht, darstellt. Schrödinger gibt Ansätze zu einer Deutung, die im Prinzip mit der im folgenden gegebenen übereinstimmt. Ich werde diese Deutung weiterführen und zeigen, daß weitgehende Analogien zur Hydrodynamik bestehen.

Eine zweite, auch von Schrödinger aufgestellte Gleichung ist aus (1) durch Elimination von W zu erhalten unter Einbeziehung des Zeitfaktors:

$$\Delta \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U\psi - i\frac{4\pi m}{h}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{2}$$

Sie enthält als Lösungen die der ersten Gleichung, aber im Gegensatz zu ihr auch alle linearen Kombinationen der letzteren. Das ist sehr wesentlich. Setzt man nämlich $\psi = \alpha e^{i\beta}$, so wird bei (1) nur β als linear von t abhängig betrachtet, während bei (2) sowohl α wie β zeitlich veränderlich sein können.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489; **80**, 437; **81**, 109, 1926.

Mit $\psi = \alpha e^{i\beta}$ wird aus (2):

$$\Delta\alpha - \alpha\,(\text{grad}\,\beta)^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,U + \frac{4\pi m}{h}\,\alpha\,\frac{\partial\beta}{\partial t} = 0 \qquad (3)$$

und

$$\alpha\,\Delta\beta + 2\,(\text{grad}\,\alpha\ \text{grad}\,\beta) - \frac{4\pi m}{h}\,\frac{\partial\alpha}{\partial t} = 0. \qquad (4)$$

Aus (4) folgt mit $\varphi = -\frac{\beta h}{2\pi m}$:

$$\text{div}\,(\alpha^2\,\text{grad}\,\varphi) + \frac{\partial\alpha^2}{\partial t} = 0. \qquad (4')$$

(4') hat den Charakter einer hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung, wenn man α^2 als eine Dichte und φ als Geschwindigkeitspotential einer Strömung $\mathfrak{u} = \text{grad}\,\varphi$ ansieht.

(3) ergibt hiermit:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\,(\text{grad}\,\varphi)^2 + \frac{U}{m} - \frac{\Delta\alpha}{\alpha}\,\frac{h}{8\pi^2 m^2} = 0. \qquad (3')$$

Auch diese Gleichung entspricht genau einer hydrodynamischen, nämlich der einer wirbelfreien Strömung unter der Wirkung von konservativen Kräften [1]).

Bildung des Gradienten ergibt wegen $\text{rot}\,\mathfrak{u} = 0$:

$$\frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial t} + \frac{1}{2}\,\text{grad}\,u^2 = \frac{d\mathfrak{u}}{dt} = -\frac{\text{grad}\,U}{m} + \text{grad}\,\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\,\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}. \qquad (3'')$$

$-\frac{\text{grad}\,U}{m}$ entspricht der Größe $\frac{f}{\varrho}$ (Dichte der Kraft : Dichte der Masse), $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\,\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}$ der Größe $-\int\frac{dp}{\varrho}$, die man als Kräftefunktion der „inneren" Kräfte des Kontinuums bezeichnen kann.

Wir sehen also, daß die Gleichung (2) vollständig hydrodynamisch umzudeuten ist, und daß eine Besonderheit nur in dem einen Gliede auftritt, das den inneren Mechanismus des Kontinuums darstellt.

Im Falle der Gleichung (1) wird $\frac{\partial\alpha}{\partial t} = 0$ und $\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{W}{m}$.

Die Eigenlösungen von (1) liefern daher trotz des Zeitfaktors das Bild einer stationären Strömung. Quantenzustände sind bei dieser Deutung als stationäre Strömungszustände zu betrachten, im Falle $\text{grad}\,\beta = 0$ sogar als statische Gebilde.

---

[1]) Vgl. z. B. Weber und Gans, Repertorium d. Physik I, 1. S. 304.

Die Lösungen der allgemeineren Gleichung (2) sind nun leicht zu gewinnen als lineare Kombinationen der Eigenlösungen. Setzen wir als Beispiel: $\psi = \alpha \cdot e^{i\beta} = \psi_1 + \psi_2 = c_1 \alpha_1 e^{i\beta_1} + c_2 \alpha_2 e^{i\beta_2}$, wo ψ_1 und ψ_2 Eigenlösungen von (1) seien, die die Zeitfaktoren $e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}$ enthalten, dann wird:

$$\alpha^2 = c_1^2 \alpha_1^2 + c_2^2 \alpha_2^2 + 2 c_1 c_2 \alpha_1 \alpha_2 \cos(\beta_2 - \beta_1)$$

und

$$\alpha^2 \operatorname{grad} \beta = c_1^2 \alpha_1^2 \operatorname{grad} \beta_1 + c_2^2 \alpha_2^2 \operatorname{grad} \beta_2 + c_1 c_2 \alpha_1 \alpha_2 \operatorname{grad} (\beta_1 + \beta_2) \cos(\beta_1 - \beta_2),$$

$$\int \alpha^2 \, dV = c_1^2 \int \alpha_1^2 \, dV + c_2^2 \int \alpha_2^2 \, dV,$$

d. h. sowohl „Dichte“ wie „Stromstärke“ enthalten ein zeitlich mit $\nu = \frac{W_1 - W_2}{h}$ periodisches Glied. Die „Gesamtmenge“ bleibt aber konstant.

Im Falle der stationären Strömung findet man aus (3′):

$$W = \frac{m}{2} (\operatorname{grad} \varphi)^2 + U - \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{h^2}{8 \pi^2 m}, \tag{5}$$

wofür man auch schreiben kann, indem man setzt: $\alpha^2 = \sigma$, $\sigma m = \varrho$, entsprechend der Normierung $\int \sigma \, dV = 1$:

$$W = \int dV \left\{ \frac{\varrho}{2} u^2 + \sigma U - \sqrt{\sigma} \cdot \Delta \sqrt{\sigma} \frac{h^2}{8 \pi^2 m} \right\}. \tag{5′}$$

Diese Form der Energie als Volumenintegral über kinetische und potentielle Energiedichte ist unmittelbar anschaulich.

Es ist kein Grund ersichtlich, warum diese Form, die man auch als

$$W = \frac{h}{2\pi} \int dV \, \alpha^2 \frac{\partial \beta}{\partial t}$$

schreiben kann, nicht auch für den Fall der nichtstationären Strömung gelten soll. Daß der Erhaltungssatz $\frac{dW}{dt} = 0$ erfüllt ist, bestätigt man leicht unter Beachtung der Orthogonalität der Eigenlösungen.

Es interessiert nun die Frage: Enthalten die Gleichungen (3′), (4′) und (5′) schon alle geschilderten Besonderheiten, insbesondere:

1. die diskrete Existenz stationärer Strömungszustände mit den Energien W_i,

2. die Tatsache, daß alle nichtstationären Zustände nur Periodizitäten der Form $\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h}$ besitzen?

Offenbar folgt (2) eindeutig aus (3′) und (4′), andererseits (1) hieraus mit (5′). Die hydrodynamischen Gleichungen sind also gleichwertig mit denen von Schrödinger und liefern alles, was jene geben, d. h. sie sind hinreichend, um die wesentlichen Momente der Quantentheorie der Atome modellmäßig darzustellen.

Erscheint somit das vorliegende Quantenproblem durch eine Hydrodynamik der kontinuierlich verteilten Elektrizität mit einer der Ladungsdichte proportionalen Massendichte gelöst, so bleibt doch eine Reihe von Schwierigkeiten bestehen. Einerseits ist die Massendichte nicht von der Art, wie man sie aus der Elektrodynamik erwarten würde, andererseits sollte man erwarten, daß die Rückwirkung der Teile des Elektrons aufeinander, die durch das Glied $\sqrt{\sigma}\,\Delta\sqrt{\sigma}\,\frac{h^2}{8\pi^2 m}$ dargestellt wird, nicht nur von der Dichte am Platz und deren Ableitungen abhänge, sondern auch von der Gesamtverteilung der Ladung. Ob diese beiden Erwartungen durch eine rein mathematische Umformung zu befriedigen sind, habe ich nicht feststellen können.

Wie ist nun das Mehrelektronenproblem zu behandeln? Schrödinger gibt keine ganz bestimmte Form. Er fordert nur, daß die kinetische Energie so zu berechnen ist, wie bei einer Darstellung der Bewegung im Phasenraum, d. h. man muß setzen: $T = \sum_i m_i \frac{u_i^2}{2}$ als Summe über die kinetischen Energien der einzelnen Elektronen, als wenn sie alle unabhängig nebeneinander existierten und nicht etwa ein einziges Strömungsfeld bildeten.

In der Tat ist dies eine naheliegende Möglichkeit. Wir haben uns wohl nur zwischen folgenden Alternativen zu entscheiden:

a) Fließen mehrere Elektronen zu einem größeren Gebilde zusammen?

b) Schließen sie sich aus und gehen sie mit gewissen Randbedingungen ineinander über?

c) Durchdringen sie sich ohne Verschmelzung?

Mir erscheint c) am wahrscheinlichsten. a) würde auf dieselben Lösungen führen wie das Einelektronenproblem, nur mit veränderter Normierung, was offensichtlich zu falschem Resultat führt. b) ist in Hinsicht auf „eintauchende Bahnen“ unwahrscheinlich, aber denkbar.

Nach c) würden mehrere Vektoren in jedem Punkte des Raumes definiert werden müssen, sowie zugehörige Geschwindigkeitspotentiale. Das Kontinuum hätte dann die anschauliche Qualität eines Schwarmes, dessen Teile eine unendliche freie Weglänge besitzen.

Welche Form dann der Funktion U, soweit sie die Wechselwirkung der Elektronen aufeinander darstellt, sowie dem „Quantenglied" der Gleichung (3′) zu geben ist, kann erst aus der erfolgreichen Berechnung mindestens eines Falles entschieden werden.

Es besteht somit Aussicht, auf dieser Basis die Quantentheorie der Atome zu erledigen. Die Ausstrahlungsvorgänge werden aber hiermit nur teilweise beherrscht. Zwar erscheint es erklärt, daß ein Atom im Quantenzustand nicht strahlt, und auch die Ausstrahlung der richtigen Frequenzen ist richtig dargestellt, und zwar ohne „Sprung", vielmehr beim langsamen Übergang im Zustand der Nichtstationarität; aber vieles andere, wie z. B. die Tatsache der Quantenabsorption, bleibt ganz unklar. Ich halte es für verfrüht, hierüber Spekulationen mitzuteilen.

Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren.

Entgegnung auf die Bemerkungen von J. J. P. Valeton zu unserer Arbeit[1]).

Von **K. F. Herzfeld** in Baltimore und **A. Hettich** in München.

(Eingegangen am 29. Oktober 1926.)

Die rechte und linke Gruppe der Hexakisoktaederflächen sind stereochemisch verschieden, eine Differenzierung derselben durch einen optisch-aktiven Stoff daher möglich. Die Feststellung Valetons, daß unsere Versuche, vom Standpunkte der bisherigen Symmetriebeurteilung aus gesehen, für die Holoedrie des Sylvins in keiner Weise sprechen würden, ist an sich richtig. Doch wird von uns gerade die Berechtigung eines solchen Standpunktes in Frage gestellt.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Kritik[2]) beruft sich J. J. P. Valeton auf das bisher übliche, stets auf die niedere Symmetrie schließende Verfahren der kristallographischen Symmetriebeurteilung und kommt so zu der — vom Standpunkte dieses Prinzips aus richtigen — Folgerung, daß aus dem unter besonderen Bedingungen erhaltenen holoedrischen Ätzbild nicht ohne weiteres auf eine holoedrische Totalsymmetrie des Kaliumchlorids geschlossen werden darf. Darüber hinaus sei es nach Valeton aber auch unmöglich, die von uns zur Erklärung herangezogene Idee eines Fremdeinflusses bei näherer Prüfung aufrechtzuerhalten. Denn man müßte notwendig folgende Annahme machen: Von den 48 Flächen des Hexakisoktaeders, die an sich physikalisch identisch sind, entarten unter dem Einfluß des optisch-aktiven Fremdstoffes 24 zu dem einen (z. B. linken) und 24 zu dem andern (rechten) davon physikalisch verschiedenen Pentagonikositetraeder.

Diese beiden von Valeton erhobenen Einwände finden sich in der nunmehr veröffentlichten ausführlichen Arbeit[3]) vorweggenommen; doch möchten wir trotzdem hier auf dieselben besonders antworten. Wir beginnen mit dem tiefer einschneidenden, zweiten Einwande.

I.

Der zweite Einwand Valetons betont, in vollkommener Übereinstimmung mit unserer Auffassung[4]), als Grundvoraussetzung unseres ganzen Deutungsversuches die — scheinbar unsinnige — Annahme, es müsse sich

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 1—7, 1926.

[2]) J. J. P. Valeton, ZS. f. Phys. **39**, 69—74, 1926.

[3]) Über die äußere scheinbare Unsymmetrie der Alkalihalogenide, A. Hettich, Dissertation München 1926, ZS. f. Krist. **64**, 265—295, 1926.

[4]) Wir hatten mehrfach Anlaß, uns auf die Arbeiten von Valeton, ZS. f. Krist. **59**, 135, 1923 und **60**, 1, 1924, zu beziehen.

von den physikalisch identischen Hexakisoktaederflächen die eine Hälfte gegen den optisch-aktiven Stoff anders verhalten können als die übrigen. Daß dieses tatsächlich möglich ist, zeigt folgende Überlegung:

Greift man aus einem Hexakisoktaeder eine einzelne Fläche willkürlich heraus, so wird man dieselbe völlig unsymmetrisch finden, sowohl was ihren makroskopischen Umriß anbelangt[1]), als auch im Feinbau: Ihre Netzebene ist unsymmetrisch in bezug auf einen in ihr beschriebenen Umlauf im Uhrzeigersinn und entgegengesetzt; hierzu kommt naturgemäß die lokale polare Unsymmetrie senkrecht zur Trennfläche Kristall–Luft. Auch sind dementsprechend die Ätzfiguren auf dieser Fläche völlig unsymmetrisch. Die Holoedrie des Hexakisoktaeders ist nur dadurch möglich, daß es in seiner Gesamtheit 24 derartiger „rechter" und 24 „linker" unsymmetrischer Einzelflächen vereinigt. Diese beiden Flächengruppen entsprechen bekanntlich dem rechten und linken Pentagonikositetraeder, deren Vorhandensein im Hexakisoktaeder durch Identität ihrer physikalischen Eigenschaften latent gemacht ist.

Die dennoch bestehende geometrische Verschiedenheit, nämlich die spiegelbildliche Gegensätzlichkeit, genügt aber, um ein unterschiedliches Verhalten der beiden Flächengruppen des Hexakisoktaeders gegen einen optisch-aktiven Stoff zu motivieren. Dem Verständnis wird dies durch das folgende, in der Stereochemie benutzte drastische Beispiel nähergebracht. Man vergegenwärtige sich die Kombinationen: 1. „Rechte Hand und rechter Handschuh" und 2. „linke Hand und rechter Handschuh"; man sieht, daß die Hände, obwohl sie an sich physikalisch gleichwertig sind, sich gegen den Handschuh „physikalisch" ungleichwertig verhalten. Dieses Prinzip macht u. a. verständlich, wieso sich z. B. die Rechts- und Linksmilchsäure zu der optisch-aktiven Base Morphin ganz verschiedenartig zu verhalten vermögen[2]). Die von uns geforderte kristallphysikalische Analogie — bei KCl die „Spaltung" des Hexakisoktaeders in zwei nunmehr physikalisch verschiedene Pentagonikositetraeder[3]) — kann zudem an unmittelbare kristallographische Beobachtungen angelehnt werden. Kipping und Pope[4]) haben nämlich gezeigt, daß bei Natriumchlorat, also bei einem wirklich

[1]) Vgl. P. Niggli, Lehrb. d. Mineralogie I, S. 162, Berlin 1924.

[2]) Vgl. A. F. Hollemann, Lehrb. d. organ. Chemie, S. 199, 1922.

[3]) Wir denken uns diese Spaltung so, daß der optisch-aktive Stoff an der einen Flächengruppe stärker als an der anderen adsorbiert wird und dadurch eine Differenzierung ihrer Auflösungsgeschwindigkeiten hervorruft.

[4]) Fr. St. Kipping und W. J. Pope, ZS. f. Krist. **30**, 472, 1899; vgl. ebenda **64**, 278 und 292ff., 1926.

plagiedrischen, aber in Lösung optisch-inaktiven Körper, das „normal", d. h. unter reinen Wachstumsbedingungen 1 : 1 betragende Mengenverhältnis der Enantiomorphen bei Zuckerzusatz zugunsten der einen Form beeinflußt erscheint. Und doch sind diese beiden Enantiomorphen an sich physikalisch identisch.

II.

Seit Neumann, Weiss u. a. gelten in der Kristallographie die Anzeichen von Unsymmetrie, und nur diese, als sichere Kriterien bei Symmetriebeurteilungen. Demgemäß schloß man stets auf die niedere Symmetrie. Nachdem aber ein unsymmetrischer, nämlich plagiedrischer Fremdeinfluß auf in Wahrheit (spiegel-) symmetrische Kristalle als durchaus denkbar erwiesen ist, muß eine Revision der bisherigen Symmetriebestimmungen unternommen werden, wenigsten soweit dieselben auf Plagiedrie lauten.

Nun liegt gerade hauptsächlich bei plagiedrischen Körpern eine gewisse Art von Symmetriewidersprüchen vor, für welche vor vier Jahren Wherry[1]) das Wort „Zwittersymmetrie" geprägt hat. Diese Fälle ergeben sich, wenn man, im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren, wirkliche Symmetriebehauptungen aufzustellen versucht, was unter Vorbehalt mit Hilfe der Prüfung auf optisches Drehungsvermögen und der röntgenographischen Gitterbestimmung geschehen kann. Hierher gehört auch das Kaliumchlorid. Eine Revision der für das Kaliumchlorid aufgestellten Symmetrie ist also notwendig.

In diesem Zusammenhange besitzen natürlich unsere Versuche eine ganz andere Bedeutung, als ihnen vom Standpunkt Valetons aus zuerkannt werden konnte. Denn sie zeigen ja, daß gerade beim Kaliumchlorid die für Plagiedrie charakteristischen Ätzfiguren an die Gegenwart von Verunreinigungen, höchstwahrscheinlich organischer Natur, gebunden sind. Die von Valeton geforderten achteckigen Figuren sind übrigens von uns beim Reinversuch mit konzentrierter Salzsäure erhalten worden[2]). Sie sind aber für unsere Beweisführung entbehrlich.

Wir können somit das bisher Gesagte zusammenfassen in den Satz: Die Plagiedrie des Kaliumchlorids ist unbewiesen.

Zu dem Vorangegangenen kommt schließlich noch ein weiterer, sehr wesentlicher Umstand: Das Kaliumchlorid — wie auch andere „zwitter-

[1]) E. T. Wherry, Amphisymmetric Crystals, Sill. Journ. (5) **4**, 237—244, 1922.

[2]) Vgl. ferner ZS. f. Krist. **64**, 280 ff., 1926. Über Untersättigung siehe ebendort, S. 271—274, über die Rolle der Langsamkeit des Ätzens, S. 276 und 280.

symmetrische" Körper[1]) — besitzt die höchst auffallende und interessante Eigentümlichkeit, daß von den geometrisch denkbaren enantiomorphen Formen stets nur die eine auftritt. So fanden auch wir z. B. die in unserer Arbeit in Fig. 3 dargestellten „Flügelräder" stets in dem einen Umlaufsinne geschwungen; die spiegelbildliche Gegenform war nie zu sehen; dies gilt nicht etwa nur für die sechs Würfelflächen eines bestimmten Kristalls, sondern für alle Kristalle sämtlicher Kristallisationen. Im Rahmen unserer Deutung erklärt sich diese sonst schwer begreifliche[2]) Einseitigkeit sehr einfach: Der eine Antipode eines optisch-aktiven Stoffes — offenbar ein organischer Stoff, der von Lebewesen erzeugt und deshalb „absolut asymmetrisch" ist — findet in Spuren überallhin Verbreitung und gelangt so als störende Verunreinigung auf alle dagegen nicht geschützten Kaliumchloridkristalle. Es ist klar, daß ein nicht einseitiges Gemisch aus 50 Proz. *d*- und 50 Proz. *l*-Komponente eines optisch-aktiven Stoffes natürlich auch nicht asymmetrisch wirken könnte. Dagegen müßte der (wohl nur künstlich herstellbare) andere Antipode des störenden Fremdstoffes das spiegelbildliche Gegenstück der bis jetzt am Kaliumchlorid beobachteten Ätzungsformen hervorzubringen imstande sein.

Etliche unserer Beobachtungen[3]) lassen darauf schließen, daß die spurenhafte Verunreinigung durch die Luft auf alle möglichen Körper übertragen wird. Das verbreitete Vorkommen organischer Stoffspuren haben übrigens auch Pockels[4]) u. a. durch die allmähliche Verminderung der Oberflächenspannung reiner Wasseroberflächen nachgewiesen.

Auf Grund der obigen Betrachtungen glauben wir unsere bisherigen Schlüsse, insbesondere auf die sehr wahrscheinliche Holoedrie des Sylvins, vollkommen aufrechterhalten zu können.

Baltimore, Johns Hopkins University, Physics Department.
München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Phys.-Chem. Abt.

---

[1]) So z. B. Bariumnitrat, welches vor allem auf Grund seiner Kristallisation aus zuckerhaltigen Lösungen als plagiedrisch gilt. L. Wulff, ZS. f. Krist. **4**, 122, 1879.

[2]) Die allein übrigbleibende Johnsensche Deutung würde nämlich auf universell einseitig-spiegelunsymmetrische Kaliumionen führen. Vgl. ZS. f. Krist. **64**, 269 ff., 1926.

[3]) ZS. f. Krist. **64**, 275 und 278 ff., 1926.

[4]) A. Pockels, Wied. Ann. **67**, 672 ff., 1899.

Zur Frage der Elektronenaffinität des Wasserstoffs.

Von G. Joos in Jena und G. F. Hüttig in Prag [1]).

(Eingegangen am 30. Oktober 1926.)

Gegenüber von Einwänden, welche gegen die von unserer Berechnung der Elektronenaffinität des K-Atoms benützten Dichten der Alkalihydride erhoben wurden, wird auf die Bestätigung des Wertes für NaH durch eine röntgenographische Neubestimmung hingewiesen. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ergibt sich damit, nach verschiedenen Methoden berechnet, zwischen + 15 und + 35 kcal.

Die von uns angekündigte Röntgenaufnahme von NaH ist nunmehr durch Herrn Brodkorb [2]) ausgeführt und ausgewertet worden. Es ergab sich ein Steinsalzgitter und eine Gitterkonstante von 5,55 Å.-E. Das Molvolumen folgt daraus zu 25,9, entsprechend einer Dichte von 0,927. Die Abweichung gegen die unserer Rechnung zugrunde gelegten Zahl 0,92 liegt also innerhalb der Meßfehler, während das von Herrn Kasarnowsky berechnete Molvolumen 15,15 ausmacht. Wendet man zur Berechnung der Gitterenergie von NaH die Kasarnowskyschen Überlegungen, die für die Alkalihydride mit Ausnahme von LiH (vgl. unten) sicher eine gute Näherung geben, hier an, so hat man für die Gitterenergie des NaH diejenige des Steinsalzes (Molvolumen 27) zu setzen. Etwas genauer dürfte die lineare Interpolation zwischen NaF (Molvol. 15,5, Gitterenergie 220 kcal) und NaCl (Molvol. 27, Gitterenergie 183 kcal.) sein, was 186 kcal ergibt. Geht man mit dieser Zahl in den Bornschen Kreisprozeß ein, so ergibt sich $E_H - {}^1/_2 D_H = -24$ kcal, während unsere frühere Rechnung -10 kcal ergab. Da beide Verfahren eine Näherung darstellen, läßt sich schwer sagen, welcher Wert mehr Vertrauen verdient. Auf keinen Fall ergibt sich aber ein negativer Wert der Elektronenaffinität, da ${}^1/_2 D_H$ sicher größer als 25 kcal ist. Vergleicht man die verschiedenen Berechnungen unter Zugrundelegung eines Wertes ${}^1/_2 D_H = 40$ kcal [die für einen niedrigeren Wert von uns seinerzeit angeführten Messungen sind größtenteils als überholt anzusehen, dagegen ergibt die Analyse des Viellinienspektrums durch

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **39**, 473, 1926.
[2]) Dissertation, Jena 1926.

E. Witmer[1]) sogar den Wert 50 kcal. Wir rechnen zunächst mit dem heute üblichen Wert 40], so ergibt sich folgendes Bild:

Fajans[2]), Berechnung der Gitterenergie von NaH	+ 36 kcal
Joos und Hüttig[3]), Berechnung der Gitterenergie der Alkalihydride nach abgeänderter Methode	+ 30 „
Joos und Hüttig, Berechnung nach Kasarnowsky (NaH)	+ 15 „
Joos und Hüttig[3]), Korrigierter Modellwert	+ 33 „

Die letzte Zahl ist von D_H unabhängig, die andern erhöhen sich bei Annahme des Witmerschen Werts um 10 kcal.

Fragt man nun nach der Ursache der Diskrepanz zwischen dem von Kasarnowsky gefundenen negativen Wert und den obigen Zahlen, so dürfte diese in folgendem liegen: Der von Herrn Kasarnowsky der Rechnung zugrunde gelegte Satz, daß die Gitterenergie eines Alkalihydrids gleich derjenigen eines Alkalihalogenids gleichen Molvolumens ist, wurde aus der Tatsache abgeleitet, daß ein Lithiumhalogenid nahezu die gleiche Gitterenergie hat, wie das aus Ionen mit Achterschale aufgebaute Alkalihalogenid gleichen Molvolumens. Angewandt wurde der Satz indes auf wesentlich anders geartete Fälle: LiH und die Erdalkalihydride. Bei LiH haben beide Ionen eine Zweierschale, während der Satz nur für den Ersatz des einen Ions mit Achterschale durch ein anderes mit Zweierschale bewiesen ist. Bei den Erdalkalihydriden dürften aber, wie z. B. die Refraktion des O^{--}-Ions im MgO[4]) zeigt, sich bereits Deformationserscheinungen bemerkbar machen. Diese Annahme ließe sich durch Bestimmung der Refraktion von NaH einerseits, den Erdalkalihydriden andererseits entscheiden.

Jena, Phys. Institut, Okt. 1926.
Prag, Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule.

[1]) E. Witmer, Proc. Nat. Ac. Amer. **12**, 238, 1926.
[2]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **26**, 493, 1920.
[3]) G. Joos und F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926.
[4]) K. Fajans, ZS. f. Krist. **61**, 38, 1925.

Versuch einer spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe.

Von **O. Laporte** und **A. Sommerfeld** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1926.)

1. Während F. Hund bei den seltenen Erden zur spektroskopischen Bestimmung der Magnetonenzahlen nur das jeweils tiefste Termniveau zu berücksichtigen brauchte, muß bei den Ionen der Eisengruppe mit ihren geringeren Termaufspaltungen ein Mittelwert über die verschiedenen Termniveaus genommen werden. 2. Sowohl bei den seltenen Erden als in der Eisengruppe stimmen Theorie und Beobachtung am besten überein in der Mitte der Gruppe, wo der Grundzustand ein Einfachterm (*S*-Term) ist. 3. Die beobachteten Werte der übrigen Elemente liegen im allgemeinen zwischen den beiden Grenzkurven: kleine $\Delta\nu$ bzw. hohe Temperatur und große $\Delta\nu$ bzw. sehr tiefe Temperatur. 4. Die Ausnahmen bei Cu$^{\cdot\cdot}$ und Ni$^{\cdot\cdot}$ lassen eine Störung durch benachbarte metastabile Terme oder eine Abweichung von der sonst bewährten Annahme über regelrechte und verkehrte Terme vermuten. 5. Bei Mehrfachtermen ist die Magnetonenzahl temperaturabhängig, bei regelrechten Termen mit positivem, bei verkehrten mit negativem Temperaturkoeffizienten. 6. Die Quantenmechanik läßt unsere Ergebnisse unberührt und ändert nur gegebenenfalls ihre Formulierung etwas ab.

1. Historisches. Eine Deutung des Paramagnetismus der Ionen der Eisengruppe auf Grund der Quantentheorie und des Bohrschen Magnetons wurde zuerst von Epstein[1]) und Gerlach[2]) gegeben, und zwar unter Anwendung einer Rechnung von Pauli[3]) über die quantenmäßige Mittelung von $\cos^2\vartheta$. Unter Heranziehung der Systematik der komplizierten Spektren wies Sommerfeld[4]) auf die Bedeutung der Magnetonenzahlen als Produkt der inneren Quantenzahl j und des Aufspaltungsfaktors g des Grundterms hin und verglich die „spektroskopischen" Magnetonenzahlen der Bogenspektren mit den magnetochemisch gemessenen der zweiten und dritten Ionen.

Das ausgesprochene Ziel dieser ersten Arbeiten war, zu zeigen, daß alle gemessenen magnetischen Momente, umgerechnet auf das Bohrsche Magneton, ganzzahlig seien. Gleichbedeutend damit ist nach den Eigenschaften des Landéschen g-Faktors die Behauptung, daß alle Ionen sich in *S*-Zuständen befinden sollten. Doch hat die weitere Erforschung der Bogen- und Funkenspektren gezeigt, daß *S*-Terme eher die Ausnahme

[1]) P. S. Epstein, Science **57**, 1479, 1923.

[2]) W. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 275, 1923.

[3]) W. Pauli, Phys. ZS. **21**, 615, 1920. Weiterführung dieser Rechnung im Sinne der Systematik der anomalen Zeemaneffekte bei A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923.

[4]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **24**, 360, 1923.

als die Regel bilden. Ein S-Term, der ein nicht verschwindendes magnetisches Moment hat, kann nämlich innerhalb einer Untergruppe nur einmal, und zwar nur genau in der Mitte derselben auftreten [1]). Dann und nur dann wird das magnetische Moment streng ganzzahlig sein.

---

[1]) Ein Beispiel hierzu liefert im folgenden der ^6S-Term von $Mn^{\cdot\cdot}$ bzw. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bei den 3_3-Bahnen der Eisengruppe. Ein anderes Beispiel ist der ^8S-Term von $Gd^{\cdot\cdot\cdot}$ bei den 4_4-Bahnen der seltenen Erden, vgl. die sogleich zu zitierende Arbeit von Hund. Der allgemeine Nachweis läßt sich auf Grund des Paulischen Eindeutigkeitssatzes und der zusätzlichen Hundschen Annahmen über den Charakter des Grundterms folgendermaßen führen: Handelt es sich um z Außenelektronen in lauter äquivalenten n_k-Bahnen, so sind n und $l = k-1$ für alle Elektronen dieselben. Jedes dieser Elektronen besitzt außerdem den Elektronendrall $s = {}^1/_2$. Wir fragen im Sinne von Hund nach einem Term höchster Multiplizität; für einen solchen wird der resultierende Elektronendrall $s = z/2$, die Termmultiplizität also $r = z+1$. Im obersten (untersten) magnetischen Niveau dieses Termes ist die magnetische Quantenzahl m_s für alle Elektronen die gleiche, nämlich gleich $+{}^1/_2$ (bzw. $-{}^1/_2$); also sind für ein solches Termniveau auch alle m_s unter sich gleich. Mithin müssen die m_l nach Pauli alle voneinander verschieden sein. Es gibt aber nur die $2l+1$ voneinander verschiedenen Werte:

$$m_l = l, l-1 \ldots 0 \ldots -l+1, -l;$$

also muß $z \leqq 2l+1$ sein. Für $z > 2l+1$ sind Terme der Multiplizität $r = z+1$ unmöglich; der betreffende Grundterm folgt dann durch Anwendung des Paulischen Reziprozitätssatzes und ist gleich demjenigen des Elements $z' = 2(2l+1) - z$.

Für $z = 2l+1$, das ist für die Mitte der Untergruppe, wird das durch algebraische Addition der einzelnen m_l resultierende $\overline{m}_l$ gleich Null. Dadurch bestimmt sich das resultierende $\bar{l}$ der z-Elektronen (die „Gruppenquantenzahl") zu Null, der Term wird ein S-Term mit $j = l + {}^1/_2$, $r = 2(l+1)$. Für $z < 2l+1$ erhält man für den Term mit maximalem $\bar{l}$:

$$\bar{l} = \Sigma m_l = l + (l-1) + \cdots + (l-z+1) = z\left(l - \frac{z-1}{2}\right). \qquad \text{(A)}$$

Dadurch ist allgemein die Gruppenquantenzahl $\bar{l}$ der z äquivalenten Elektronen, und zwar ihr Höchstwert bei höchster Termmultiplizität gegeben, wie er nach Hund zur Bestimmung des Grundtermes in Betracht kommt. Nach Formel (A) sind im folgenden die in Tabelle 1 aufgeführten Grundterme berechnet, wobei im Falle der Eisengruppe (3_3-Bahnen) $l = 2$ zu setzen ist.

Auch der $\bar{j}$-Wert des betreffenden Grundniveaus läßt sich allgemein bestimmen. Bei „regelrechten" Termen ist $\bar{j} = |\bar{l} - \bar{s}|$. Setzt man hier $\bar{l}$ aus (A) ein und berücksichtigt, daß bei maximaler Multiplizität nach obigem $\bar{s} = \frac{z}{2}$ ist, so folgt

$$\bar{j} = z\left|l - \frac{z}{2}\right|. \qquad \text{(B)}$$

Bei „verkehrten" Termen dagegen ist $\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}$. Da hier gleichzeitig $z > 2l+1$ ist, so haben wir, wie oben bemerkt, in den Formeln für $\bar{l}$ und $\bar{s}$ zu vertauschen: z mit $z' = 2(2l+1) - z$. Somit

$$\bar{j} = z'\left(l - \frac{z'}{2} + 1\right) = z'\left(\frac{z}{2} - l\right) = \left(2l + 1 - \frac{z}{2}\right)(z - 2l). \qquad \text{(C)}$$

Auch die erweiterte Fassung[1]), daß das magnetische Moment ein rationales Vielfaches der Bohrschen Einheit sein solle, ist noch zu eng, wie wir im folgenden sehen werden: diese Fassung wäre nur dann berechtigt, wenn lediglich ein Termniveau den magnetischen Zustand bestimmen würde, was im allgemeinen nur bei sehr hoher Termaufspaltung bzw. bei sehr tiefer Temperatur der Fall sein wird, vgl. unten.

Die von Russell und Saunders[2]) begründete und von Hund[3]) ausgearbeitete Theorie der komplizierten Spektren hat das Problem der Interpretation der Magnetonenzahlen in ein neues Stadium gerückt. Bekanntlich wandte Hund[4]) die neue Theorie auf die seltenen Erden an und erzielte unter den oben (Anm. 1, S. 334) genannten Annahmen über die Elektronenkonfigurationen eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den von Cabrera[5]) und St. Meyer[6]) gemessenen Werten. Wie aber Hund selbst hervorhebt, läßt sich bei Anwendung desselben Verfahrens auf die Ionen der Eisengruppe kein Anschluß an die experimentelle Magnetonenkurve erreichen. Einem Versuch von Ig. Tamm[7]), der durch Heranziehung passend ausgewählter Terme als Grundniveaus der betreffenden Ionen eine Übereinstimmung zu erzwingen sucht, können wir uns nicht anschließen, eben weil die moderne Theorie der Multiplettspektren ganz bestimmte Terme als Grundniveaus von Bogen- oder Funkenspektren fordert; und nur diese dürfen zur Interpretation der empirisch gefundenen Magnetonenzahlen benutzt werden.

2. Allgemeines über die Magnetonenkurve der Eisengruppe. Nach der obigen Formel (A) sind die hier in Betracht kommenden Terme vom *S*-, *D*- und *F*-Typus, vgl. die spätere Tabelle 1. Wie wir in Fig. 1 sehen werden, stimmen die theoretisch berechneten Magnetonenzahlen mit den gemessenen durchaus überein, wenn der Grundterm des betreffenden Ions vom *S*-Typus, also einfach ist, während bei *D*- und *F*-Termen bedeutende Abweichungen auftreten. Nun sind aber die *D*- und *F*-Terme stets vielfach; und zwar bestehen die hier in Betracht kommenden *D*-Terme aus zwei oder fünf, die *F*-Terme aus drei oder vier Teilniveaus, deren Abstände von der Größenordnung $100\,\mathrm{cm}^{-1}$, d. h. von nur 0,01 Volt sind. Es scheint daher die Erklärung nahe zu

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 645.
[2]) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.
[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda, S. 855.
[5]) B. Cabrera, Journ. de phys. et le Radium **6**, 241 und 273, 1925.
[6]) St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 51, 1925.
[7]) Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **32**, 582, 1925.

liegen, daß für die Eisengruppe nicht nur das unterste Teilniveau des jeweiligen Grundterms, sondern auch alle übrigen in Betracht zu ziehen sind. Man hat also mit einem Gemisch zu rechnen, dessen einzelne Komponenten sich in den verschiedenen, den Subniveaus des Grundterms entsprechenden Quantenzuständen befinden. Wie man sich leicht überzeugt, ist bei der oben angegebenen Größenordnung der $\Delta\nu$ und bei normaler Temperatur der Prozentsatz der die höheren Niveaus einnehmenden Ionen tatsächlich ein bedeutender.

Für ein solches Gemisch wird die Curiesche Konstante C (das Produkt Suszeptibilität mal Temperatur):

$$C = \frac{\Sigma N_j \mu_j^2 \overline{\cos^2 \vartheta_j}}{R \Sigma N_j}. \tag{1}$$

Hierin ist nach j, der inneren Quantenzahl, von $j_{\min}$ bis $j_{\max}$ zu summieren; außerdem bedeutet

$$N_j = (2j+1)\, e^{-\frac{E_j}{kT}} \tag{2}$$

das Gewicht, mit dem die einzelnen Niveaus zu bewerten sind; R ist die Gaskonstante.

$$\mu_j = j g \tag{3}$$

ist das in passenden Einheiten gemessene quantentheoretische magnetische Moment, gleich innerer Quantenzahl mal Aufspaltungsfaktor;

$$\overline{\cos^2 \vartheta_j} = \frac{1}{3}\frac{j+1}{j} \tag{4}$$

bedeutet den quantentheoretischen Mittelwert von $\cos^2 \vartheta$.

Nun wird aber gewöhnlich an Stelle der Curieschen Konstanten die entsprechende Anzahl μ_w Weisscher Magnetonen angegeben nach der analog (1) gebildeten Gleichung

$$C = \frac{1}{3R}\left(\frac{\mu_w}{4{,}97}\right)^2 \tag{5}$$

und man bekommt durch Gleichsetzen von (1) und (5) bei Berücksichtigung von (2) und (4), wenn man sogleich im Zähler und Nenner mit dem Boltzmannfaktor des Grundniveaus dividiert:

$$\mu_w = 4{,}97 \sqrt{\frac{\Sigma (2j+1)\frac{j+1}{j} e^{-\frac{ch\Delta\nu_j}{kT}} \mu_j^2}{\Sigma (2j+1) e^{-\frac{ch\Delta\nu_j}{kT}}}}. \tag{6}$$

Dabei bedeutet $\Delta\nu_j$ den in Wellenzahlen gemessenen Abstand des j^{ten} Niveaus vom Grundniveau; das Grundniveau selbst ist bei der Summation mit $\Delta\nu = 0$ zu rechnen.

3. Zwei Grenzfälle. Zur genauen Berechnung des Ausdrucks (6) wäre somit die Kenntnis der Aufpaltungen $\Delta\nu$ und der Beobachtungstemperatur T erforderlich. Für den Vergleich mit der Erfahrung betrachten wir die zwei Grenzfälle: einerseits $\Delta\nu = \infty$ oder $T = 0$ (das entspricht der Hundschen Rechnung für die seltenen Erden, wo dieser Grenzfall im allgemeinen, siehe unten, tatsächlich vorzuliegen scheint), andererseits $\Delta\nu = 0$ oder $T = \infty$, also Gleichverteilung auf alle Niveaus. Im ersten Falle wird μ_w einfach gleich $4{,}97\,\mu_j\sqrt{\frac{j+1}{j}}$, wobei das j des jeweils tiefsten Niveaus des Grundterms einzusetzen ist, im letzteren Falle hat man in dem Ausdruck (6) alle Exponentialfaktoren gleich Eins zu setzen.

Welche Grundterme werden nun von der Multiplettheorie für die Atome von Sc bis Cu vorgeschrieben? Für die zwei- und höherwertigen Ionen dieser Elemente haben wir guten Grund, anzunehmen, daß im Normalzustand alle Valenzelektronen vom 3_3-Typus sind, während alle solche Terme, an deren Entstehung auch ein oder zwei 4_1-Elektronen mitwirken, bedeutend unstabiler geworden sind [1]). Mit anderen Worten: Der Grundterm eines Ions mit z Valenzelektronen wird erhalten durch Vektoraddition von z Elektronen mit den Quantenzahlen $l = 2$ und $s = {}^1/_2$. Als Resultat einer jeden Vektoraddition erhalten wir eine ganze Reihe Terme, von der wir nach der Hundschen spektroskopisch durchaus gesicherten Annahme nur den mit dem größten $\bar{l}$- und $\bar{s}$-Wert als den tiefsten in Betracht ziehen. Wir erhalten dann nach Formel (A) auf S. 334 für jedes z diejenigen Grundterme, die in der zweiten Zeile der Tabelle 1 angegeben sind.

Analoge Terme sind größtenteils von der Untersuchung der ersten Funkenspektren her bekannt. Dabei hat sich erwiesen, daß die Grundterme für $z = 1$ bis 4 regelrecht und die für $z = 6$ bis 9 verkehrt anzunehmen sind. Es ist sehr befriedigend, daß den Übergang zwischen diesen beiden Gruppen bei $z = 5$ ein S-Term bildet, bei dem (als Einfachterm) die Unterscheidung zwischen regelrecht und verkehrt hinfällig wird. Auf Einwände gegen diese Hypothese, die sich übrigens in ähnlicher

---

[1]) Vgl. darüber O. Laporte, ZS. f. Phys. **39**, 123, 1926.

Form bei den seltenen Erden durchaus bewährt hat, werden wir unten noch zu sprechen kommen.

In Tabelle 1 sind außerdem die zur Berechnung von μ_w im Grenzfall $\Delta\nu = \infty$ nötigen numerischen Werte aufgeführt.

Tabelle 1[1]).

z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Term	^1S	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S	^5D	^4F	^3F	^2D	^1S
j	0	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	4	$\frac{9}{2}$	4	$\frac{5}{2}$	0
g	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{0}{0}$	2	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{0}{0}$
$\mu_w(\infty)$ . . .	0	7,7	8,1	3,9	0	29,6	33,6	33,2	28,0	17,7	0

Die Zahlen der untersten Zeile geben die schon von Hund verzeichnete Kurve, vgl. den Schluß seiner zitierten Abhandlung oder unsere Fig. 1. Diese Kurve ähnelt mit ihrem Minimum für $z = 4$ durchaus der der seltenen Erden, doch ist ein derartiges Minimum für die hier in Betracht kommenden Ionen ($Cr^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$) durchaus nicht beobachtet.

Dagegen erhalten wir eine symmetrische Magnetonkurve mit einem Maximum für $z = 5$ ($Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) in dem anderen Grenzfall sehr kleiner Aufspaltungen $\Delta\nu = 0$ (sehr hoher Temperatur):

Tabelle 2.

z	0 10	1 9	2 8	3 7	4 6	5
Term . . .	^1S	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S
j	0	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	2 3 4	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$	0 1 2 3 4	$\frac{5}{2}$
g	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{5}$ $\frac{6}{5}$	$\frac{2}{3}$ $\frac{13}{12}$ $\frac{5}{4}$	$\frac{2}{5}$ $\frac{36}{35}$ $\frac{26}{21}$ $\frac{4}{3}$	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	2
μ_w (0) . .	0	14,5	21,6	27,7	26,0	29,6

[1]) Die Zeile der j-Werte entspricht ganz den Schlüssen, die A. Sommerfeld, Phys. ZS. **26**, 360, 1925, aus der Stonerschen Untergruppeneinteilung gezogen hat, nämlich „$j = 0$“ für die Stellen, wo Untergruppen abgeschlossen werden ($z = 0$, 4 und 10) und „$j = l \mp {}^1/_2$“ für das erste Element vor und hinter einer abgeschlossenen Untergruppe (nämlich $j = {}^3/_2$ für $z = 1$ und 3, $j = {}^5/_2$ für $z = 5$ und 9). Ganz Entsprechendes gilt für die j-Werte in der Gruppe der seltenen Erden. Der allgemeine Beweis läßt sich leicht mit Hilfe der Gleichungen (B) und (C) in Anm. 1, S. 334 führen. Es ist interessant, daß auf diese Weise (nämlich durch den Nachweis von $j = 0$) auch der Abschluß der Stonerschen Teiluntergruppen n_{kj} (z. B. der L_{21}, M_{21} . . . -Schale) bewiesen werden kann, während mit Paulis Eindeutigkeitssatz allein nur der entsprechende Beweis für

Auch diese Kurve ist in Fig. 1 eingezeichnet. Ihr Verlauf zwischen den ganzzahligen Abszissenwerten, insbesondere der eckige Verlauf bei $z = 5$ ist natürlich physikalisch bedeutungslos.

4. Vergleich mit der Erfahrung. Zum Vergleich mit der Erfahrung benutzen wir die folgenden Werte, die wir den bekannten Zusammenstellungen Cabreras und dem neuen Stonerschen[1]) Buch entnehmen. Die Angaben für Lösungen sind wohl am zuverlässigsten. Die Daten für die Oxyde sind nach Stoner sehr unsicher und nur der Vollständigkeit halber angegeben.

Unseren Vorstellungen gemäß sollen die gemessenen Werte — in Fig. 1 durch Kreuze markiert — zwischen den beiden Kurven μ_w (0)

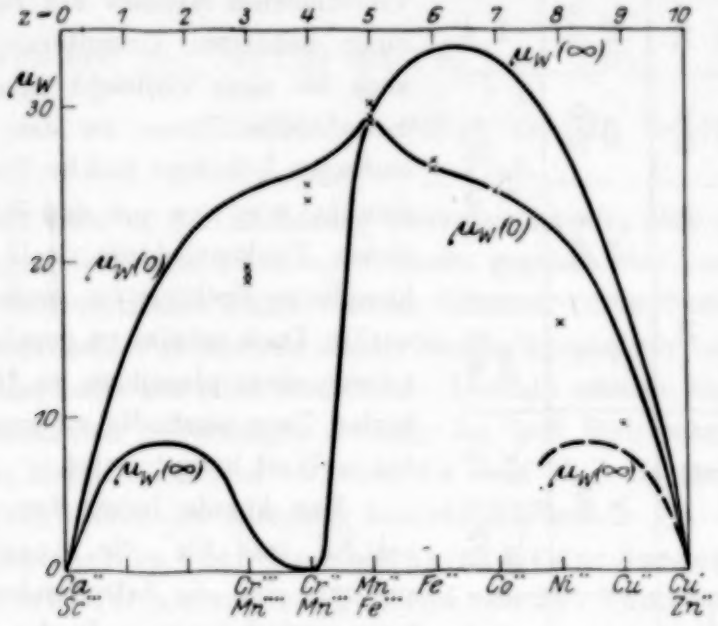


Fig. 1.

und μ_w (∞) liegen, was, wie man sieht, in der Tat für die Elektronenzahlen 3 bis 7 der Fall ist. Besonderen Wert legen wir auf die gute Übereinstimmung für $z = 5$, wo sich beide Kurven kreuzen, da der betreffende Grundterm (^6S) einfach ist. Der theoretische Wert ist nach Tabelle 1 oder 2 in diesem Falle 29,6, während die zuverlässigste experimentelle Bestimmung ($Mn^{\cdot\cdot}$, Lösung) 29,4 ergeben hat. Es ist wohl kein Zufall, daß auch in der Hundschen Magnetonenkurve der seltenen Erden

---

den Abschluß der Hauptuntergruppen n_k (z. B. der L_{11}, L_{22} ...-Schale) möglich war. Diese Verschärfung wird hier ermöglicht durch Hinzunahme der Hundschen Postulate über den Charakter der in Frage kommenden Grundterme.

[1]) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, London 1926; siehe besonders S. 127 ff., Tabelle X, XI und XII.

Tabelle 3.

z	0	3	4	5	6	7	8	9	10
Lösung	$\underbrace{K^{\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Sc^{\cdot\cdot\cdot}, Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}_{0}$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ~ 19	$Cr^{\cdot\cdot}$ ~ 24	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ~ 29	$Fe^{\cdot\cdot}$ 26,5	$Co^{\cdot\cdot}$ 24,6	$Ni^{\cdot\cdot}$ 16,1	$Cu^{\cdot\cdot}$ 9,6	$\underbrace{Zn^{\cdot\cdot}, Cu^{\cdot}}_{0}$
Feste Salze	$\underbrace{\quad\quad}_{\quad}$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ 18,9	— —	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 29,0	$Fe^{\cdot\cdot}$ 26,0	$Co^{\cdot\cdot}$ 24—25	$Ni^{\cdot\cdot}$ 16—17	$Cu^{\cdot\cdot}$ 9—10	— —
Oxyde	$\underbrace{\quad\quad}_{\quad}$	$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 19,8 / $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ 19,1	$Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ 25,0	$Mn^{\cdot\cdot}$ 26,4—30,2	— —	— —	— —	— —	— —

der entsprechende Punkt in der Mitte der Kurve, entsprechend dem ^8S-Term von $Gd^{\cdot\cdot\cdot}$, besonders gut mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Dagegen zeigt sich eine ausgesprochene Abweichung von unserer Erwartung für $z = 8$ und 9, d. h. für $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, wo die Beobachtungspunkte unterhalb der Kurve μ_w (0) liegen. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Befundes könnte gesagt werden, daß nicht nur die verschiedenen Niveaus des zur Berechnung benutzten Grundterms, sondern auch die eines vielleicht naheliegenden metastabilen Terms zu dem μ-Werte beitragen könnten. Solche Terme kommen ja, wie man von den Bogen- und ersten Funkenspektren weiß, in den komplexen Spektren in großer Anzahl vor[1]). Doch scheint es gerade bei $Cu^{\cdot\cdot}$ schwer, einen plausiblen, zu ^2D benachbarten Term ausfindig zu machen, der den μ-Wert heruntersetzt.

Man könnte ferner daran denken, bei $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ die Annahme aufzugeben, daß die betreffenden Grundterme verkehrt seien. In der Figur ist deshalb am rechten Ende derselben — gestrichelt — ein Stück der $\mu(\infty)$-Kurve für regelrechte Terme eingezeichnet. Wie man sieht, liegen die Meßpunkte zwischen dieser Kurve und der Grenzkurve μ (0), so daß in der Tat durch die Annahme regelrechter Grundterme die

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen von R. Swinne über „Elektronenisomerie“ in der ZS. f. Elektrochem. **31**, 417, 1925, wo auch gerade die Magnetonenzahlen der Eisengruppe besprochen werden.

beobachteten Magnetonenzahlen von $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$ erklärt werden könnten. Aber auch diese Annahme ist nur ad hoc gemacht und insbesondere bei $Cu^{\cdot\cdot}$ unwahrscheinlich, wo wir aus allgemeineren Gründen (vgl. Anm. 1 auf S. 338) den j-Wert des Grundniveaus von $Cu^{\cdot\cdot}$ gleich $^5/_2$ fanden. Eine Prüfung des Sachverhalts wäre — abgesehen von der Untersuchung der Spektren Ni III und Cu III — durch das Studium der Temperaturabhängigkeit von μ möglich (siehe die folgende Nr. 5).

Nach den früheren Arbeiten von A. Sommerfeld (zitiert auf S. 333) und nach „Atombau", S. 646, sollte der magnetische Abbau vom neutralen Mn und Cr zu den zwei- und dreifachen Ionen in ganzzahligen Schritten von je einem Bohrschen Magneton erfolgen, im Sinne des folgenden Schemas:

Mn (^6S bzw. ^8S)	$Mn^{\cdot}$ (^7S)	$Mn^{\cdot\cdot}$ (^6S)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ (^5D)	
$\mu = 5$ „ 7	6	5	4	
	Cr (^7S)	$Cr^{\cdot}$ (^6S)	$Cr^{\cdot\cdot}$ (^5D)	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (^4F)
$\mu = 6$	5	4	3	

Entsprechend dem in der Einleitung Gesagten ist dies aber nur richtig bei denjenigen Zuständen, die durch S-Terme gegeben sind, nämlich nur links von dem vertikalen Strich unseres Schemas. Die Ganzzahligkeit der Magnetonenzahlen rechts von diesem Striche können wir von unserem jetzigen Standpunkt aus nicht bestätigen. Deshalb müssen wir auch den früher gezeichneten geradlinigen Anstieg der (auf Bohrsche Einheiten reduzierten) Magnetonenkurve zwischen $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ als nur scheinbar und nur durch thermische Mittelung bewirkt erklären.

5. Allgemeines über die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Größe der Aufspaltungen und von der Temperatur. Wir kommen zur Diskussion des Einflusses des Boltzmannfaktors in (6). Da $ch/k = 1{,}42$ grad/cm ist, kann bei normaler Temperatur die Wirkung eine sehr große werden. Nehmen wir beispielsweise die Aufspaltungen des ^5D-Terms im Normalzustand von $Cr^{\cdot\cdot}$ zu 50, 100, 150, 200 cm^{-1} an, so erhalten wir als μ-Wert mit $T = 300^0$ nach Gleichung (6) 19,5, während ja 24 gemessen wurde. Wir können daraus vielleicht schließen, daß die Aufspaltungen des ^5D-Term im Cr III-Spektrum vermutlich kleiner als 50, 100, 150, 200 cm^{-1} sein werden, in welchem Falle der thermische Mittelwert über 19,5 heraufrücken und dem Werte $\mu = 26$ der Grenzkurve $\mu_w(0)$ sich nähern wird.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei den seltenen Erden, trotz der viel größeren $\Delta\nu$, die übrigen Niveaus des Grundterms neben dem tiefsten sich bemerkbar zu machen scheinen.

Während bei dem Einfachterm von $Gd^{\cdots}$, wie oben bemerkt, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung vollkommen ist, sind rechts davon (vgl. die Hundsche Figur) die beobachteten Werte stets kleiner als die berechneten. Für die unverhältnismäßig große Abweichung bei $Eu^{\cdots}$, die Hund durch unreines Material zu erklären sucht, möchten wir ebenfalls das Mitwirken der anderen Niveaus des ^7F-Terms verantwortlich machen; ist doch dieser Term, ebenso wie der ^5D-Term im genau analogen $Cr^{\cdot\cdot}$, wegen $j = 0$ in dieser Hinsicht besonders sensitiv.

In der Pd-Gruppe, wo die Aufspaltungen größer als in der Eisengruppe, aber kleiner als bei den Ionen der selten Erden sein werden, erwarten wir Magnetonenzahlen, die sich der Grenzkurve $\mu_w(\infty)$ näher anschließen als die der Eisengruppe, aber nicht so weitgehend damit zusammenfallen als bei den seltenen Erden. Messungen des Paramagnetismus in dieser Gruppe wären sehr zu begrüßen.

Durch die Abhängigkeit der Magnetonenzahlen von $\Delta\nu$ kann eine Abweichung von dem Kosselschen „magnetischen Verschiebungssatz" hervorgerufen werden. Nach diesem Satz würde die Magnetonenzahl lediglich von der Zahl ε der Außenelektronen abhängen, also, wie wir im vorstehenden stets annahmen, gleich groß sein für $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdots}$ usw. Da aber die $\Delta\nu$ für die dreifachen Ionen, allgemein gesprochen, größer sein werden als für die zweifachen, so kann, auf dem Umweg über den Boltzmannfaktor, doch eine sekundäre Verschiedenheit zwischen Drei- und Zweifachionen entstehen: Die Dreifachionen sollten der Grenzkurve $\mu_w(\infty)$ näher liegen als die Zweifachionen mit ihrem kleineren $\Delta\nu$. Eine Sonderstellung nimmt auch hier der Einfachterm bei $Mn^{\cdot\cdot}$ bzw. $Fe^{\cdots}$ ein; hier muß der Kosselsche Satz exakt gelten.

Durch die Faktoren $e^{-1.42\frac{\Delta\nu}{T}}$ kommt zugleich eine merkliche Abhängigkeit der Magnetonenzahlen und damit der Curieschen Konstanten von der Temperatur zustande. Während T von 0 bis ∞ wächst, müßte der die Magnetonenzahl repräsentierende Punkt in Fig. 1 die ganze Strecke durchlaufen von der Grenzkurve $\mu_w(\infty)$ bis zur Grenzkurve $\mu_w(0)$. Wir erwarten also bei regelrechten Termen einen positiven Temperaturkoeffizienten der Magnetonenzahl, bei verkehrten einen negativen. Daß die Abhängigkeit monoton ist, daß also insbesondere der die Magnetonenzahl repräsentierende Punkt die Grenzkurven nicht überschreiten kann, läßt sich im Falle eines Dubletterms (z. B. $Cu^{\cdot\cdot}$) direkt mathematisch verifizieren.

Bei festen Salzen und zum Teil auch bei Lösungen wird diese Abhängigkeit durch die nach dem Weissschen Gesetz $\chi = \frac{c}{T - \Theta}$ bestehende Temperaturabhängigkeit verdeckt sein. Bei verdünnten Lösungen, wo χT nach den gewöhnlichen Anschauungen streng konstant sein sollte, wenn keine anderen Störungen wie Hydratation usw. vorhanden sind, wäre der von uns gefolgerte Gang mit der Temperatur am ehesten zu entdecken; andererseits wird sein Nachweis hier erschwert durch die engen Grenzen, welche der Veränderung der Temperatur bei Lösungen naturgemäß gezogen sind.

6. Paramagnetismus und Quantenmechanik. J. H. van Vleck setzt in der Nature **118**, 226, 1926 auseinander, daß trotz der Diskontinuität der magnetischen Niveaus die Langevinsche Formel, wie sie sich bei kontinuierlicher Einstellung wegen $\overline{\cos^2 \vartheta} = 1/3$ ergeben würde, in der Quantenmechanik beizubehalten sei, sofern man nur den Drehimpuls $\bar{j}$ des Atoms quantenmechanisch umdefiniert. Das Ergebnis ist, wie auch van Vleck bemerkt, genau dasselbe wie bei unserer Behandlung — natürlich unter Beschränkung auf einen Einfachterm oder auf ein Niveau eines Mehrfachterms. Dies lehrt die folgende Zusammenstellung:

Langevin + Quantenmechanik:	Unsere Darstellung Gl. (1), (3), (4):
$C = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{R}$,	$C = \overline{\cos^2 \vartheta}\,\frac{\mu^2}{R}$
$\mu = \bar{j}\,g, \quad \bar{j} = \sqrt{j(j+1)}$,	$\mu = j\,g, \quad \overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}\frac{j+1}{j}$,
$C = \frac{j(j+1)\,g^2}{3R}$.	$C = \frac{j(j+1)\,g^2}{3R}$.

Wir dürfen daraus schließen, daß die obigen Ergebnisse von der Quantenmechanik unberührt bleiben.

München, Institut für theoretische Physik, September 1926.

Die Abschirmungskonstanten der relativistischen oder magnetischen Röntgenstrahlendubletts.

Von Linus Pauling[1]) aus Pasadena, zurzeit in München.

(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

Die Theorie des Kreiselelektrons führt für die relativistischen oder magnetischen Dubletts zu Werten für die Abschirmungskonstanten der Röntgenspektren, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten stehen.

Die Berechnungen, die bisher über das Kreiselelektron von Goudsmit und Uhlenbeck[2]), Bichowsky und Urey[3]), Heisenberg und Jordan[4]) angestellt worden sind, geben nur einen kleinen Teil der empirischen Resultate für die relativistischen Dubletts des Röntgenstrahlgebietes wieder. Diese Beobachtungstatsachen können durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\Delta\nu = R\left[\frac{1}{n^3 k(k-1)}\cdot\alpha^2(Z-s_0)^4 + \Gamma_1(n,k)\cdot\alpha^4(Z-s_1)^6 + \Gamma_2(n,k)\cdot\alpha^6(Z-s_2)^8 + \cdots\right]. \qquad (1)$$

Eine erste Annäherung an diese Formel ist von Heisenberg und Jordan gegeben worden. Sie erhielten mit Hilfe der Quantenmechanik:

$$\Delta\nu = R\cdot\frac{1}{n^3 k(k-1)}\cdot\alpha^2 Z^4 + \cdots \qquad (1')$$

Wentzel[5]) versuchte nun, s_0 theoretisch zu berechnen, indem er jede innere Elektronenschale des Atoms durch eine äquivalente Ladung $-\varepsilon e$, die gleichförmig über eine Kugel ausgebreitet ist, ersetzte, und in seinen Gleichungen Ausdrücke vernachlässigte, die von höherer Ordnung als der ersten in ε/Z sind. Auf diese Weise erhielt er Werte von s_0, die stark von den experimentellen abweichen, was er als Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselelektrons deutet.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die Diskrepanz, die Wentzel fand, nicht reell ist, sondern auf einem Irrtum in seinen Gleichungen beruht. Es wird sich vielmehr ergeben, daß sogar bei ausschließlichem Gebrauch der klassischen Störungstheorie, an Stelle der quantenmechanischen,

---

[1]) Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.
[2]) G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.
[3]) F. R. Bichowsky und H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 80, 1926.
[4]) W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.
[5]) G. Wentzel, ebenda, S. 911.

Werte von s_0 in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit den beobachteten bei unserer Rechnung herauskommen.

Wir betrachten eine Elektronenbahn n_k (wo $k = k_1$, in der Röntgenbezeichnung), die eine Anzahl von Elektronenschalen durchsetzt; wir werden die i-te Elektronenschale als homogene Oberflächenladung vom Betrag $-z_i e$ idealisieren, die auf einer Kugel vom Radius

$$\varrho_i = \frac{\gamma_i m_i^2}{Z_i} a_0 \tag{2}$$

ausgebreitet ist. Dabei bedeutet m_i die Hauptquantenzahl, welche die Schale charakterisiert, γ_i einen numerischen Faktor, der später diskutiert werden soll. $Z_i e$ ist die effektive Kernladung in dem i-ten Gebiet, mit $\varrho_{i-1} \leqslant r \leqslant \varrho_i$; und $Z_{i+1} = Z_i - z_i$, mit $Z_1 = Z - z$, wobei Z die Atomnummer des Atoms ist und z die Zahl der Elektronen, die sich innerhalb der betrachteten Bahn befinden. Wenn man die Störungen, die von den Elektronenkreiseln herrühren, vernachlässigt und von der Relativität absieht, so wird die Bahn durch die Hamiltonsche Gleichung beschrieben:

$$\frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2}\right) + V(r) = W, \tag{3}$$

wobei

$$V(r) = V_i(r) = -\frac{Z_i e^2}{r} - \frac{z_i e^2}{\varrho_i} - \frac{z_{i+1} e^2}{\varrho_{i+1}} - \cdots \tag{3'}$$

im i-ten Gebiet. Da φ zyklisch ist, haben wir:

$$p_\varphi = \frac{k h}{2\pi}.$$

Die Bewegung des Elektrons im i-ten Gebiet ist die eines Elektrons, das durch k und eine radiale Quantenzahl n_i' charakterisiert ist, welche wir etwa „abschnittweise radiale Quantenzahl" nennen wollen. Das soll heißen, die abschnittweise radiale Quantenzahl im i-ten Gebiet ist die radiale Quantenzahl, die für die Bahn charakteristisch wäre, wenn das i-te Gebiet groß genug wäre, um die ganze Bahn in sich einzuschließen. Die abschnittweise radiale Quantenzahl ist durch die Gleichung definiert

$$n_i' h = \oint \sqrt{2m\left(W - V_i(r)\right) - \frac{k^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}}\, dr. \tag{4}$$

Die wahre radiale Quantenzahl n' andererseits ist gegeben durch die Gleichung

$$n' h = \sum_i \int_{i\text{-te Gebiet}} \sqrt{2m\left(W - V(r)\right) - \frac{k^2 h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r^2}}\, dr. \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) erhellt, daß der Weg des Elektrons im i-ten Gebiet ein Abschnitt der Keplerschen Ellipse ist, die durch die abschnittweisen radialen und die azimutalen Quantenzahlen n_i' und k charakterisiert ist, so daß er durch die bekannten Gleichungen beschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned} r &= a_0 \cdot \frac{k^2}{Z_i} \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon_i \cos \varphi} = a_0 \cdot \frac{n_i^2}{Z_i} \cdot (1 + \varepsilon_i \cos u), \\ t &= \frac{1}{4\pi R} \cdot \frac{n_i^3}{Z_i^2} (u + \varepsilon_i \sin u). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

In diesen Gleichungen bedeuten φ und u die abschnittweise wahre bzw. exzentrische Anomalie, vom Aphel aus gerechnet; während n_i und ε_i die abschnittweise Hauptquantenzahl und Exzentrizität sind, die durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$n_i = n_i' + k, \quad \varepsilon_i = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n_i^2}}.$$

Wir führen nun mit Wentzel als Störungsfunktion die Energie:

$$\Phi = \frac{1}{c} (\mu [\mathfrak{v} \mathfrak{E}])$$

ein, die von der Bewegung des magnetischen Moments μ gegen das elektrostatische Feld $\mathfrak{E}$ herrührt. Da zwei Quantenzustände, die ein relativistisches Dublett bilden, sich nur durch verschiedene Richtung von μ gegen $\mathfrak{E}$ unterscheiden, haben wir:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \overline{\Phi}}{h} = \text{konst } \overline{[\mathfrak{v} \mathfrak{E}]}.$$

Wir erhalten ebenso wie Wentzel:

$$\Delta \nu = \text{konst } k \cdot \frac{\sum_{i=1}^{j} \int_{i\text{-te Gebiet}} \frac{Z_i}{r^3} dt}{\sum_{i=1}^{j} \int_{i\text{-te Gebiet}} dt}, \tag{7}$$

da ja die Tangentialkomponente der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ proportional zu k/r ist.

Durch Auswerten dieser Integrale erhält man:

$$\sum_{i=1}^{j} \int_{i\text{-te Gebiet}} \frac{Z_i}{r^3} dt = \frac{1}{2\pi R a_0^3 k^3} [Z_1^2 \{\pi - (\varphi_1 - \varepsilon_1 \sin \varphi_1)\}$$

$$+ Z_2^2 \{(\varphi_2' - \varepsilon_2 \sin \varphi_2') - (\varphi_2 - \varepsilon_2 \sin \varphi_2)\} + \cdots + Z_j^2 \{(\varphi_j' - \varepsilon_j \sin \varphi_j')\}] \tag{7'}$$

und
$$\sum_{i=1}^{j} \int_{i\text{-te Gebiet}} dt = \frac{1}{2\pi R}\left[n_1^3 Z_1^{-2}\{\pi - (u_1 + \varepsilon_1 \sin u_1)\}\right.$$
$$\left. + n_2^3 Z_2^{-2}\{(u_2' + \varepsilon_2 \sin u_2') - (u_2 + \varepsilon_2 \sin u_2)\} + \cdots + n_j^3 Z_j^{-2}\{(u_j' + \varepsilon_j \sin u_j')\}\right], \quad (7'')$$
wo zwischen den Anfangs- und Endwerten φ, u und φ', u' der Bahnparameter die Beziehungen bestehen:
$$\left.\begin{aligned} Z_i(1 - \varepsilon_i \cos \varphi_i) = Z_{i+1}(1 - \varepsilon_{i+1} \cos \varphi_{i+1}') &= \frac{a_0 k^2}{\varrho_i}, \\ \frac{1}{Z_i}(1 + \varepsilon_i \cos u_i) &= \frac{\varrho_i}{a_0 n_i^2}, \\ \frac{1}{Z_{i+1}}(1 + \varepsilon_{i+1} \cos u_{i+1}') &= \frac{\varrho_i}{a_0 n_{i+1}^2}. \end{aligned}\right\} \quad (7''')$$

Um Gleichung (7) auswerten zu können, müssen wir n_i in Abhängigkeit von n kennen. Wir erhalten aus Gleichung (4), da wir wissen, daß die Energie W in allen Gebieten dieselbe ist:
$$W = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{Z_i^2}{n_i^2} + \frac{z_i e^2}{\varrho_i} + \frac{z_{i+1} e^2}{\varrho_{i+1}} + \cdots$$
$$= -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{Z_{i+1}^2}{n_{i+1}^2} + \frac{z_{i+1} e^2}{\varrho_{i+1}} + \cdots = \text{konst},$$
und daraus in erster Annäherung:
$$\left.\begin{aligned} n_{i+1} &= n_i\left(1 + \frac{z_i}{Z} \cdot \beta_i\right), \\ \beta_i &= \frac{n^2}{\gamma_i m_i^2} - 1. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$
Indem wir die Integrationen in Gleichung (5) ausführen, bekommen wir $n' = n_1\{F(\pi) - F(u_1)\} + n_2\{F(u_2') - F(u_2)\} + \cdots + n_j\{F(u_j') - F(0)\}$, wo
$$F(u_i) = \frac{1}{\pi}\left[u_i - \varepsilon_i \sin u_i - \sqrt{1 - \varepsilon_i^2} \arcsin\left\{\frac{\sqrt{1 - \varepsilon_i^2} \sin u_i}{1 + \varepsilon_i \cos u_i}\right\} - \pi\left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_i^2}\right)\right],$$
und daraus, bei Vernachlässigung von höheren Potenzen von z_i/Z als der ersten, mit Hilfe von Gleichung (8) den Ausdruck:
$$n_1 = n\left[1 - \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{z_i}{Z}\{u_i \beta_i + (1 + \beta_i)\varepsilon \sin u_i\}\right]. \quad (9)$$

Wir finden, indem wir (7') und (7'') in (7) einsetzen und nach steigenden Potenzen von z_i/Z entwickeln, wobei wir die Gleichungen (8) und (9) heranziehen, und die Entwicklung mit der von
$$\Delta \nu = \text{konst} \frac{(Z - s_0)^4}{k^2 n^3} \quad (10)$$

vergleichen:
$$s_0 = z + \sum_i s_{0i}, \tag{11}$$

$$s_{0i} = \frac{z_i}{2\pi}\left[(\varphi_i - \varepsilon \sin \varphi_i) + \left(u_i - \frac{\varepsilon}{2}\sin u_i\right) - \frac{1}{2}\frac{(1-\varepsilon\cos\varphi_i)^2}{\varepsilon \sin \varphi_i}\right.$$
$$\left. + \left(\frac{1}{2} + \beta_i\right)\frac{(1+\varepsilon\cos u_i)^2}{\varepsilon \sin u_i} + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon^2}\cdot\beta_i\left\{\frac{\cos u_i + \varepsilon}{\sin u_i} - \frac{\cos\varphi_i - \varepsilon}{\sin\varphi_i}\right\}\right], \tag{11'}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \cos\varphi_i &= \frac{1}{\varepsilon}\left(1 - \frac{k^2}{\gamma_i m_i^2}\right), \quad \cos u_i = \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\gamma_i m_i^2}{n^2} - 1\right), \\ \varepsilon &= \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}, \qquad\qquad \beta_i = \frac{n^2}{\gamma_i m_i^2} - 1. \end{aligned}\right\} \tag{11''}$$

So erhält man das Resultat, daß die Beiträge s_{0i} der durchdrungenen Schalen sich additiv verhalten; innere Schalen schirmen mit ihrer vollen Elektronenzahl z ab und äußere Schalen überhaupt nicht.

Gleichung (3) von Wentzels Arbeit ist auf dieselbe Weise abgeleitet wie unsere Gleichung (11) mit der einzigen Ausnahme, daß die Annahme gemacht worden war, daß $n_1 = n_2 = \cdots = n$, d. h. daß die Differenzen zwischen den abschnittweisen Quantenzahlen und den wahren Quantenzahlen vernachlässigt worden waren. Diese Annahme ist jedoch ungerechtfertigt, denn sie verursacht einen recht merklichen Fehler in der Rechnung [1]).

Bis hierher ist die Rechnung mit der klassischen Störungstheorie durchgeführt worden. Um die Quantenmechanik soweit als möglich zu benutzen, werden wir an Stelle von k^2 den Wert $l(l+1)$ benutzen, mit $l = k_1 - 1$; denn in der Quantenmechanik tritt der Ausdruck $l(l+1)$ oft an Stelle des früheren k^2. Wir werden die neue Quantenmechanik auch bei der Bestimmung der mittleren Lage der Elektronen in der i-ten Schale zu Rate ziehen. Für den effektiven Radius ϱ_i der i-ten Schale ist der vermutlich richtigste Wert das Zeitmittel von r, d. h.:

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau r\,dt.$$

Das wellenmechanische Analogon dieser Größe für ein Elektron, das sich in einer Bahn mit den Quantenzahlen n, l und m befindet, ist:

$$\bar{r} = \iiint r\,\psi^2_{nlm}\,dV,$$

[1]) Herr Wentzel stimmt nach freundlicher Rücksprache mit dem Verfasser hierin überein.

wo Ψ_{nlm} die auf Eins normierte Eigenfunktion ist, welche die wasserstoffähnliche Bahn charakterisiert[1]). Die Methode zur Auswertung dieses Integrals ist von Waller[2]) angegeben worden, dessen Gleichungen zu dem Resultat führen:

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z}\left[1 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right], \tag{12}$$

in vollständiger Analogie mit dem klassischen Ausdruck, der k^2 anstatt $l(l+1)$ enthielt. Da wir aber m_i zur Bezeichnung der Hauptquantenzahl der i-ten Schale an Stelle von n benutzten, so haben wir für eine Schale mit den Quantenzahlen m_i und l_i nach (2) und (12) zu schreiben:

$$\gamma_i = 1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l_i(l_i+1)}{m_i^2}\right]. \tag{12'}$$

Es hat sich gezeigt, daß es keinen wesentlichen Fehler bedeutet, wenn man die Untergruppen einer Schale zusammen betrachtet, indem man einen Mittelwert von γ für die ganze K, L, M-Schale benutzt, nämlich:

$$\gamma(m_i) = 1 + \frac{1}{2\,m_i} + \frac{(m_i-1)^2}{4\,m_i^2}. \tag{12''}$$

Die aus Gleichung (11) erhaltenen Resultate finden sich in der Tabelle, in der sowohl die einzelnen Beiträge der durchstoßenen Schalen als auch die totale Abschirmungskonstante angegeben sind. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten ist, wenn auch nicht vollständig, so doch recht befriedigend; Unterschiede müssen der angenäherten Gültigkeit der Ableitung von Gleichung (11) zugeschrieben werden, außerdem der Anwendung der klassischen Störungstheorie an Stelle der quantenmechanischen, und besonders der recht groben Idealisierung einer Elektronenschale durch eine Oberflächenladung auf einer Kugel.

Dublett	$L_{22}L_{21}$	$M_{22}M_{21}$	$M_{33}M_{32}$	$N_{22}N_{21}$	$N_{33}N_{32}$	$N_{44}N_{43}$
n	2	3	3	4	4	4
$k^2 = l(l+1)$.	2	2	6	2	6	12
s_{0i} K: $m = 1$	1,35	1,34	2,00	1,33	2,00	2,00
s_{0i} L: $m = 2$	1,50	2,97	4,55	3,35	4,73	8,00
s_{0i} M: $m = 3$	—	3,63	3,82	5,72	6,71	9,56
s_{0i} N: $m = 4$	—	—	—	6,80	6,99	6,71
s_0	2,85	7,94	10,37	17,20	20,43	26,27
s_0, beob.	$3{,}50 \pm 0{,}02$	$8{,}4 \pm 0{,}2$	$13{,}0 \pm 0{,}3$	$17{,}0 \pm 0{,}8$	$24 \pm 2{,}5$	34

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 36, 1926.
[2]) I. Waller, ZS. f. Phys. **83**, 635, 1926.

Es ist bemerkenswert, daß die Übereinstimmung zwischen unserer Rechnung und der Erfahrung um so besser ist, je größer die Exzentrizität der Bahn wird, also bei $N_{32}N_{21}$ besser als bei $N_{33}N_{32}$ usw. Das ist zu erwarten, weil, wie schon Wentzel hervorgehoben hat, die Durchdringung einer Schale nur bei Bahnen großer Exzentrizität (nahezu senkrechtem Durchschneiden) definiert ist und bei „kreisförmigen" Bahnen unbestimmt wird. In der Tat hat eine graphische Untersuchung unserer Gleichung (11) gezeigt, daß im Falle sehr exzentrischer Bahnen der Wert $\varrho_i = \bar{r}$ ganz genaue Resultate geben sollte, aber daß für weniger exzentrische Bahnen die berechneten Werte zu niedrig ausfallen müssen [1]).

Wir dürfen also die Resultate sogar dieser angenäherten Rechnungsweise, wie wir sie hier angewandt haben, als Argument zugunsten der Theorie des Kreiselelektrons ansehen.

München, Institut für theoretische Physik, 25. Oktober 1926.

---

[1]) Herr W. Pauli spricht in einem Briefe an Herrn Wentzel die Vermutung aus, daß die gegenseitige magnetische Bahnenergie der betrachteten Bahn und der übrigen Atombahnen möglicherweise für die zwei Niveaus, die ein relativistisches Dublett bilden, verschieden sein könnte, und daß dieser Umstand die Abschirmungskonstante teilweise erklären kann. Aber die ausgezeichnete Übereinstimmung, die wir bei dem Dublett fanden, für das unsere Berechnung am genauesten gilt ($N_{22}N_{21}$), macht es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt, wenn er existiert, von Einfluß ist.

Über ein Problem der Diffusion im Schwerefelde.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1926.)

Berechnung der Dichteverteilung als Funktion der Höhe und der Zeit in einer Lösung endlicher Höhe unter der Wirkung von Schwere und Diffusion. Abschätzung der „Sedimentationszeit". Aufklärung scheinbarer experimenteller Widersprüche.

§ 1. Befindet sich eine (kolloide oder kristalloide) Lösung, deren Teilchen ein anderes spezifisches Gewicht besitzen als die umgebende Flüssigkeit, in einem homogenen Schwerefelde mit vertikaler Kraftrichtung, dann kann man sowohl auf hydrodynamischem als auch auf statistischem Wege leicht die bekannte Relation ableiten, daß die Dichte (oder Teilchenzahl pro Volumeneinheit) n als Funktion der Höhe x über dem horizontalen Gefäßboden sich nach der für ideale Gase gültigen Höhenformel verteilt

$$n = n_0 e^{-kx}, \tag{1}$$

worin k eine von der Größe der Teilchen, dem spezifischen Gewicht der Teilchen und der Flüssigkeit und von der Temperatur abhängige Konstante ist. Voraussetzung für die exakte Gültigkeit dieser Formel ist, makroskopisch gesprochen, daß die Lösung dem „idealen" van 't Hoffschen Gesetz gehorcht; mikroskopisch gesprochen dürfen die Teilchen aufeinander keine merklichen Kräfte ausüben, und es muß ihr Eigenvolumen gegen das Volumen der Lösung vernachlässigbar klein sein.

Aus den erwähnten Betrachtungen läßt sich nun wohl auf die Existenz dieses Endzustandes schließen, nicht aber auf die Zeit, die verstreichen muß, damit, von einem gegebenen Anfangszustand der Dichteverteilung ausgehend, dieser Endzustand sich mit einiger Genauigkeit einstellen kann. Die Beantwortung dieser Frage ist nun aber für die Physik der Lösungen, insbesondere der kolloiden Lösungen, sehr wichtig, da der Vorgang der Einstellung des barometrischen Endzustandes mit dem Vorgang der Sedimentation im wesentlichen identisch ist.

Nun ist, wie Smoluchowski[1]) bemerkt hat, das Zustandekommen des Sedimentationsgleichgewichts vom mikroskopischen Standpunkt auf den Ausgleich zwischen der die Teilchen zu Boden ziehenden Schwere und der Wärmebewegung bzw. Brownschen Bewegung der Teilchen der Lösung zurückzuführen; vom makroskopischen Standpunkt entspricht

[1]) M. V. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **48**, 1103, 1915.

dem genau das Zusammenwirken von Diffusion und Schwere oder kurz die Diffusion im Schwerefelde. Wir können daher das Fortschreiten der Sedimentation in einer Lösung theoretisch durch Lösung eines entsprechenden Problems der unter der Einwirkung der Schwere erfolgenden Diffusion erfassen. Im folgenden soll hierzu ein Beitrag gegeben werden.

§ 2. Wir betrachten zunächst eine Lösung, die ein unendlich hohes Gefäß mit horizontalem Boden anfangs derart erfüllt, daß bis zur Höhe H eine gleichmäßige Dichte herrscht und oberhalb von H die Dichte überall gleich Null ist, also sich dortselbst nur das reine Lösungsmittel befindet. Der Boden soll die Eigenschaft haben, daß die an ihn gelangenden Teilchen nicht ankleben. Wir nennen $w(x,t)$ die Teilchenzahl pro Volumeneinheit (oder die Dichte) als Funktion des Ortes — in diesem Falle der Höhe x, da das Problem offenbar nur von dieser einen Koordinate abhängt — und der Zeit t. Wir haben nun die folgende Diffusionsaufgabe zu lösen: Zu suchen ist eine Lösung der Differentialgleichung der Diffusion mit übergelagerter Konvektionsströmung

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + c\frac{\partial w}{\partial x}, \tag{2}$$

worin D der Diffusionskoeffizient ist und c die Geschwindigkeit der Konvektionsströmung oder auch jene Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen der Lösung unter der Wirkung der Schwere im widerstehenden Mittel gleichmäßig bewegen würden, wenn sich hierüber nicht die Wärmebewegung überlagern würde. Die Anfangsbedingung lautet

$$w(x,0) = \text{const} \quad \text{für} \quad 0 < x < H; \qquad w(x,0) = 0 \quad \text{für} \quad x > H.$$

Wir wollen die Anfangsdichte so wählen, daß die gesamte in der Lösung enthaltene Substanzmenge gleich Eins gesetzt ist. Dann ist also $w(x,0) = \frac{1}{H}$. Die Randbedingungen lauten so, daß an der Ebene $x = 0$ der aus Diffusions- und Konvektionsströmung zusammengesetzte gesamte Teilchenfluß in vertikaler Richtung gleich Null sein muß.

Das Problem läßt sich ohne weiteres erledigen, wir können uns aber die Mühe der direkten Lösung ersparen, wenn wir die Lösung eines analogen Problems, das Smoluchowski l. c. behandelt hat, entsprechend umformen. Das Smoluchowskische Problem ist mit dem hier behandelten identisch bis auf den Umstand, daß die Anfangsbedingung anders lautet, nämlich so, daß $w(x, 0)$ überall gleich Null nur in der dünnen Schicht zwischen x und $x + dx$ von Null verschieden sein soll, derart, daß die gesamte ursprünglich vorhandene Substanzmenge gleich

Eins gesetzt ist. Nennen wir die Lösung unter dieser Anfangsbedingung $w(x_0, x, t)$, dann können wir dieselbe nach Smoluchowski direkt hinschreiben in der Form

$$w(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}$$
$$+ \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}\, dz. \tag{3}$$

Aus (3) bekommen wir offenbar die unseren Anfangsbedingungen entsprechende Lösung, wenn wir den Ausdruck (3) von Null bis H nach x_0 integrieren und noch, um unserer Normierung zu genügen, durch H dividieren, also

$$w(x, t) = \frac{1}{H}\int_0^H w(x_0, x, t)\, d x_0. \tag{4}$$

Die einfache Ausführung dieser Rechnung ergibt die folgende Formel für w

$$w(x, t) = \frac{1}{2H}\left\{\psi\left(\frac{x+ct}{2\sqrt{Dt}}\right) - \psi\left(\frac{x-H+ct}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}$$
$$+ \frac{1}{2H} e^{-\frac{cx}{D}}\left\{\psi\left(\frac{x+H-ct}{2\sqrt{Dt}}\right) - \psi\left(\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}$$
$$+ \frac{c\sqrt{t}}{H\sqrt{\pi D}} e^{-\frac{cx}{D}}\left\{e^{-\frac{(x-ct)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+H-ct)^2}{4Dt}}\right\}$$
$$+ \frac{c}{2DH} e^{-\frac{cx}{D}}\left\{(x-ct)\,\psi\left(\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}\right) - (x+H-ct)\,\psi\left(\frac{x+H-ct}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\}$$
$$+ \frac{c}{2D} e^{-\frac{cx}{D}}, \tag{5}$$

worin ψ das Gaußsche Fehlerintegral

$$\psi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-z^2}\, dz$$

bedeutet.

Aus der etwas unübersichtlich gebauten Formel kann man ohne weiteres ablesen, daß für $t = 0$ der Ausdruck w sich auf $1/H$ reduziert, wenn $x < H$ und auf Null, wenn $x > H$, also tatsächlich unseren Anfangsbedingungen gehorcht. Für sehr große t vereinfacht sich Formel (5) wesentlich und liefert

$$w(x, \infty) = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}}. \tag{6}$$

Dies ist nun in der Tat die barometrische stationäre Verteilung entsprechend Formel (1), wie auch Smoluchowski l. c. bereits gefunden hat.

An Hand der Formel (5) kann man den allmählich erfolgenden Übergang zwischen der gleichmäßigen Anfangsverteilung und dem Endzustand, also das Fortschreiten der Sedimentation verfolgen. Der besseren Übersichtlichkeit halber habe ich für einen praktisch vorkommenden Fall den Verlauf von w nach Formel (5) numerisch berechnet; die Resultate dieser Rechnung werden durch die Kurven der Fig. 1 dargestellt.

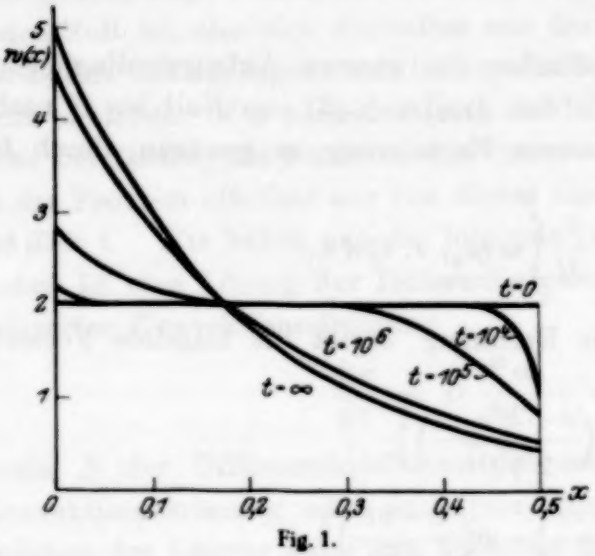


Fig. 1.

Angenommen wurden folgende Werte in CGS-Einheiten:

$$c = 2 \cdot 10^{-7},$$
$$D = 4 \cdot 10^{-8},$$
$$H = 0{,}5.$$

§ 3. Die in § 2 mitgeteilte Lösung befriedigt insofern nicht ganz, als sie den üblichen Versuchsbedingungen nicht gerecht wird, die einfach darin bestehen, daß man in ein Gefäß die Lösung mit gleichmäßiger Dichte bis zu einer Höhe H einfüllt; bei H hat man entweder die freie Flüssigkeitsoberfläche oder eine (nicht adsorbierende) Deckplatte anzunehmen. Wir wollen versuchen, auch für diese Bedingung die Differentialgleichung (2) zu lösen; die veränderte Randbedingung lautet jetzt so, daß sowohl für $x = 0$ als auch für $x = H$ der gesamte Teilchenstrom in der Richtung der x-Achse verschwinden soll, oder mathematisch formuliert

$$\left.\begin{aligned} D\frac{\partial w}{\partial x} + c\,w = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und } x = H. \\ \text{Hierzu tritt noch die Anfangsbedingung} \\ w = \frac{1}{H} \text{ für } t = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Wir benutzen zur Lösung von (2) die von Smoluchowski erkannte Eigenschaft dieser Gleichung, durch Einführung der durch

$$w = u\,e^{-\frac{c}{2D}x - \frac{c^2 t}{4D}} \tag{8}$$

definierten Funktion u in die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{9}$$

überzugehen.

Durch Einführung von u an Stelle von w gemäß (8) verändern sich die Randbedingungen und Anfangsbedingungen (7) in die folgenden

$$D \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{c}{2} u = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} x = 0 \\ x = H \end{cases} \tag{10}$$

$$u = \frac{1}{H} e^{\frac{c}{2D} x} \quad \text{für} \quad t = 0. \tag{10a}$$

Wir suchen zunächst partikulare Lösungen von (9) zu gewinnen, welche die Randbedingungen (10) befriedigen, und finden, daß für alle ganzzahligen n die Funktionen

$$u_n = e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{H^2}} \left(\cos \frac{\pi x n}{H} - \frac{cH}{2 D \pi n} \sin \frac{\pi x n}{H} \right) \tag{11}$$

diese Forderung erfüllen. Durch lineare Kombination der u_n können wir eine allgemeine Lösung herstellen, die aber die für uns nicht brauchbare Eigenschaft hat, für $t = \infty$ für alle x zu verschwinden; daher verschwindet nämlich auch das nach (8) daraus gewonnene w, was mit der selbstverständlichen Forderung in Widerspruch steht, daß $\int_0^\infty w \, dx = 1$ für alle Zeiten Geltung haben muß. Diesen Fehler können wir aber beseitigen, wenn wir noch eine weitere partikulare Lösung hinzufügen, die ebenfalls die Randbedingungen (10) erfüllt und für $t = \infty$ nicht verschwindet. Wir versehen diese Lösung u_0 gleich mit einem geeigneten Faktor, so daß für $t = \infty, \int_0^\infty w \, dx = 1$ erfüllt ist. Sie stellt sich dann so dar:

$$u_0 = \frac{c}{D} \frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} e^{-\frac{cx}{2D} + \frac{c^2 t}{4D}}. \tag{12}$$

Aus (12) folgt mit Benutzung von (8)

$$w_0(x) = \frac{c}{D} \frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} e^{-\frac{cx}{D}} = w(x, \infty), \tag{13}$$

was bis auf den Bruch $1/1 - e^{-\frac{cH}{D}}$, wie es auch sein muß, mit (6) übereinstimmt. Der Faktor rührt daher, daß im ersten Falle ein Teil der Lösung während des Sedimentationsprozesses entgegen der Schwere durch

die Ebene $x = H$ nach oben hinausdiffundiert, während dies in unserem Falle nicht möglich ist.

Setzen wir zur Abkürzung

$$\cos\frac{\pi x}{H}n - \frac{cH}{2D\pi n}\sin\frac{\pi x}{H}n = X_n, \tag{14}$$

dann erhalten wir aus (11) und (12) mit Benutzung von (8) und (14) die allgemeine Lösung

$$w = e^{-\frac{c}{2D}x - \frac{c^2 t}{4D}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n X_n e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{H^2}} + \frac{c}{D}\frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} e^{-\frac{c}{D}x}, \tag{15}$$

welche unseren Randbedingungen (10) Genüge leistet und für $t = \infty$ in (13) übergeht. A_n sind darin zunächst willkürliche Konstanten. Wir wollen versuchen, diese Konstanten geeignet so zu wählen, daß auch unsere Anfangsbedingung (10a) erfüllt ist, was auf die Forderung führt

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n X_n = f(x), \tag{16}$$

worin gesetzt ist

$$f(x) = \frac{1}{H} e^{\frac{cx}{2D}} - \frac{c}{D}\frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} e^{-\frac{cx}{2D}}. \tag{17}$$

Gelingt es, die Koeffizienten A_n entsprechend (16) und (17) zu bestimmen, so wird nach bekannten Sätzen der Theorie der Differentialgleichungen (15) die eindeutige Lösung des Problems.

Nun ist es offenbar im allgemeinen durchaus nicht möglich, die Funktion (17) durch eine Fouriersche Reihe (16) darzustellen, in der die Koeffizienten der sin und cos voneinander abhängig sind. Das ist nun aber glücklicherweise auch nicht notwendig. Es genügt vielmehr, wenn die Reihe (16) die Funktion (17) in dem Intervall $0 < x < H$ darstellt und zwar deshalb, weil infolge der eigentümlichen Natur unserer Randbedingungen an der Ebene $x = H$ der Anfangszustand der Lösung außerhalb dieses Intervalls auf die Vorgänge in seinem Innern keinen Einfluß ausüben kann, da wir uns ja an dieser Ebene eine feste Wand angebracht denken können, die die beiden Teile vollkommen voneinander trennt. Wir wollen nun versuchen, $f(x)$ außerhalb des Intervalls $0 < x < H$ geeignet so fortzusetzen, daß sie sich durch eine Reihe von der Gestalt (16) darstellen läßt.

Es sei $\varphi(x)$ eine Funktion, die der Bedingung

$$\varphi(2H - x) = -\varphi(x) \tag{18}$$

Genüge leistet. Sie läßt sich dann unter den bekannten einschränkenden Bedingungen in eine Fouriersche Reihe nach sin-Gliedern allein entwickeln

$$\varphi(x) = \sum_1^\infty B_n \sin \frac{n\pi x}{H}. \tag{19}$$

Wir bilden nun aus $\varphi(x)$ eine Funktion $f(x)$ gemäß

$$f(x) = \varphi(x) - \frac{2D}{c}\varphi'(x) = \sum_1^\infty B_n\left(\sin\frac{n\pi x}{H} - \frac{2Dn\pi}{Hc}\cos\frac{n\pi x}{H}\right)$$

$$= \sum_1^\infty\left(-\frac{2D\pi n}{Hc}B_n X_n\right). \tag{20}$$

Wie man sieht, ist die durch (20) definierte Funktion $f(x)$ von der geforderten Gestalt (16) und die Koeffizienten der Entwicklung (16), A_n, hängen mit den B_n zusammen gemäß

$$A_n = -\frac{2D\pi n}{Hc}B_n. \tag{21}$$

Wir können so die Ermittlung der A_n auf die Aufsuchung der Entwicklung (19) zurückführen. Nun kann man, ohne die Bedingung (18) zu verletzen, die Funktion $\varphi(x)$ im Intervall $0 < x < H$ ganz beliebig ansetzen. Außerhalb dieses Intervalls ist sie dann durch (18) bestimmt. Wir setzen sie so an, daß in dem bezeichneten Bereich $f(x)$ mit der durch (17) definierten Funktion übereinstimmt. Dies ist, wie eine einfache Rechnung ergibt, dann der Fall, wenn wir setzen

$$\varphi(x) = C \cdot e^{\frac{cx}{2D}} - \frac{cx}{2DH}e^{\frac{cx}{2D}} - \frac{c}{2D}\frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}}e^{-\frac{cx}{2D}}, \tag{22}$$

worin C eine willkürliche Konstante ist.

Die Funktion (22) soll nun in eine nach sin-Gliedern fortschreitende Fouriersche Reihe (19) entwickelt werden. Die Koeffizienten B_n ergeben sich aus der Fourierschen Bedingung

$$B_n = \frac{2}{H}\int_0^H \varphi(x)\sin\frac{n\pi x}{H}\,dx.$$

Aus B_n berechnete man dann nach (21) die gesuchten Koeffizienten A_n. Die Ausführung der Integrationen liefert

$$A_n = \left\{ \frac{K}{\frac{c}{4D^2} + \frac{\pi^2 n^2}{H^2}} \left[(-1)^n e^{\frac{cH}{2D}} - 1 \right] \right.$$
$$- \frac{c^2}{2HD^2} \frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} \frac{1}{\frac{c^2}{4D^2} + \frac{\pi^2 n^2}{H^2}} \left[(-1)^n e^{-\frac{cH}{2D}} - 1 \right]$$
$$+ \frac{c^3}{2D^3 H^2} \frac{1}{\left(\frac{c^2}{4D^2} + \frac{\pi^2 n^2}{H^2} \right)^2} \left[(-1)^n e^{\frac{cH}{2D}} - 1 \right]$$
$$\left. - \frac{c^3}{2D^2 H} (-1)^n \frac{1}{\frac{c^2}{4D^2} + \frac{\pi^2 n^2}{H^2}} e^{\frac{cH}{2D}} \right\} \left(\frac{2D\pi n}{Hc} \right)^2, \tag{23}$$

worin K eine willkürliche Konstante ist, über die man noch frei verfügen kann. Wir wählen sie so, daß sich der Ausdruck (23) möglichst vereinfacht, indem wir setzen

$$K = \frac{c^2}{2HD^2} \frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}}, \tag{23a}$$

woraus sich nach Einsetzung in (23) ergibt

$$A_n = 32 D^3 \pi^2 c \left(\frac{n}{c^2 H^2 + 4\pi^2 D^2 n^2} \right)^2 \left[(-1)^n e^{\frac{cH}{2D}} - 1 \right]. \tag{24}$$

Aus (24), (14) und (15) folgt schließlich der gesuchte Ausdruck für w

$$w(x, t) = 32 D^3 \pi^2 c \, . \, e^{-\frac{cx}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left(\frac{n}{c^2 H^2 + 4\pi^2 D^2 n^2} \right)^2 e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{H^2}} \right.$$
$$\left. \left[(-1)^n e^{\frac{cH}{2D}} - 1 \right] \left(\cos \frac{\pi x}{H} n - \frac{cH}{2D\pi n} \sin \frac{\pi x}{H} n \right) \right\} + \frac{c}{D} \frac{1}{1 - e^{-\frac{cH}{D}}} e^{-\frac{cx}{D}}, \tag{25}$$

der sich selbstredend für $t = \infty$ auf (13) reduziert.

An Hand der Formel (25) können wir nun den allmählich vor sich gehenden Sedimentationsprozeß verfolgen. Um die Übersicht zu erleichtern, wurden auch hier wiederum zwei numerische Beispiele durchgerechnet, und zwar 1. mit denselben Annahmen wie in § 2, nämlich

$$H = 0{,}5, \quad c = 2 \, . \, 10^{-7}, \quad D = 4 \, . \, 10^{-8},$$

und 2. für eine Lösung mit doppelt so großen Teilchen, d. h.

$$H = 0{,}5, \quad c = 8 \, . \, 10^{-7}, \quad D = 2 \, . \, 10^{-8}.$$

Die Resultate sind in der Kurvenschar der Fig. 2 und 3 enthalten.

§ 4. Die Formel (25) und die graphischen Darstellungen der Fig. 2 und 3 lassen den allgemeinen Charakter des Sedimentationsvorganges gut erkennen. Ist die Fallgeschwindigkeit c klein und der Diffusionskoeffizient D groß, was bei Verwendung kleiner Teilchen der Fall ist, dann geht gleichzeitig mit dem Niedersinken der Teilchen ihre Diffusion Hand in Hand, so daß der Diffusionsvorgang annähernd in jener Zeit beendet sein wird, die nötig ist, damit ein Teilchen die ganze Strecke H frei durchfallen kann. In dem ersten der von uns durchgerechneten Beispiele ist das ungefähr der Fall, da die letztere Zeit gleich $2{,}5 \cdot 10^6$ sec ist und man aus der Fig. 2 sieht, daß nach dieser Zeit sich das Gleichgewicht beinahe schon hergestellt hat. Ist hingegen die Fallgeschwindigkeit groß und die Diffusion langsam, was bei Verwendung großer Teilchen der Fall ist, dann ist zur Herstellung des Sedimentationsgleichgewichtes ein Vielfaches der Zeit notwendig, die das Teilchen zum Fallen durch die Strecke H braucht, wie man aus dem Beispiel 2 entnehmen kann, worin die Fallzeit $6 \cdot 10^5$ sec beträgt, während Fig. 3 für diese Zeit noch recht beträchtliche Abweichungen vom Sedimentationsgleichgewicht erkennen läßt.

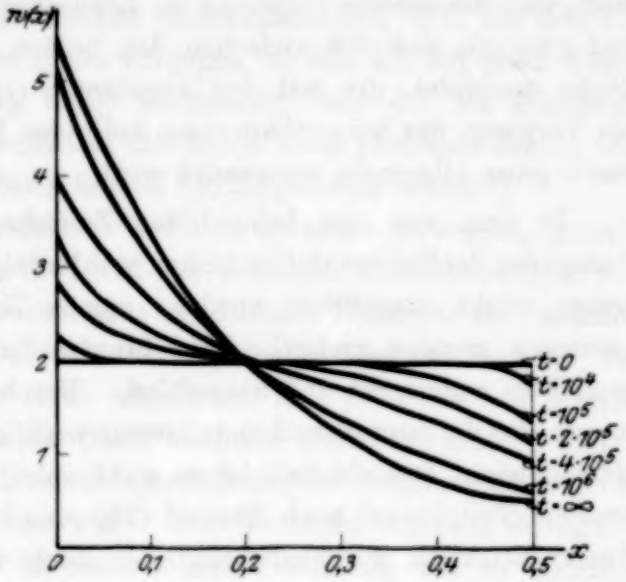


Fig. 2.

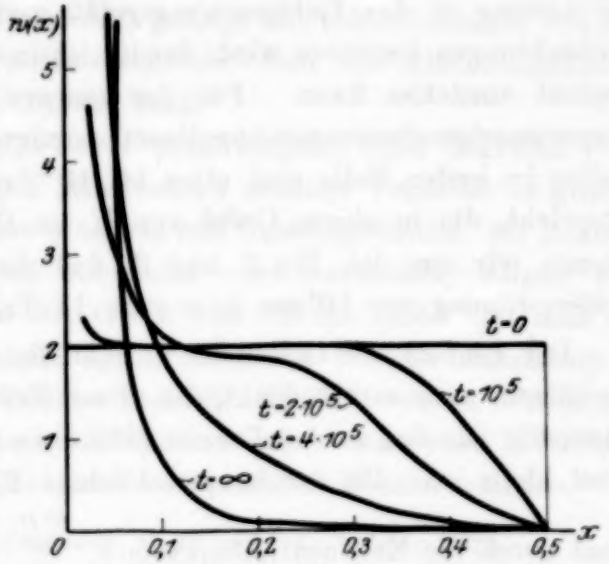


Fig. 3.

Auch die Dichteverteilung während des Sedimentationsvorganges ist in beiden Fällen charakteristisch verschieden. Im ersten Falle ist sie bereits vom Anfang an so beschaffen, daß sie nach oben hin ganz all-

mählich abnimmt, im zweiten Falle hat die Kurve (Fig. 3) an einzelnen Stellen bereits starke Krümmungen. Im extremen Fall sehr großer Fallgeschwindigkeit und sehr kleiner Diffusion findet die Sedimentation so statt, daß die gelöste Substanz im Lösungsmittel gleichmäßig herabsinkt, und zwar so, daß sich zwischen den beiden eine fast scharfe Trennungsfläche ausbildet, die mit der konstanten Geschwindigkeit c herabsinkt, ein Vorgang, der bei grobkörnigen kolloiden Lösungen direkt zur Messung von c ganz allgemein verwendet wird.

In dem von uns behandelten Zwischengebiet sind experimentelle Messungen der Sedimentation bisher, wohl infolge experimenteller Schwierigkeiten, nicht ausgeführt worden; solche Untersuchungen an kolloiden Lösungen wurden vielmehr bloß für den Zustand des erreichten Gleichgewichtes angestrebt und ausgeführt. Um bei solchen Messungen sicher zu sein, daß die zu untersuchende Lösung wirklich bereits das Sedimentationsgleichgewicht erreicht hat, ist es wohl unbedingt notwendig, für die verwendete Teilchenart nach Formel (25) eine Berechnung nach dem obigen Muster wirklich durchzuführen oder doch wenigstens einen Überschlag über die Größenordnung jener Zeit anzustellen, die nach der Einfüllung der Lösung in das Untersuchungsgefäß verfließen muß, bevor mit den Beobachtungen begonnen wird, damit sich in der Zwischenzeit das Gleichgewicht einstellen kann. Für das von uns ausgerechnete Beispiel, das einer wässerigen Suspension kugeliger Gummigutteilchen von etwa $7 . 10^{-6}$ cm Radius im ersten Falle und etwa $14 . 10^{-6}$ cm Radius im zweiten Falle entspricht, die in einem Gefäß von $^1/_2$ cm Höhe eingeschlossen ist, entnehmen wir aus den Fig. 2 und 3, daß die Sedimentationszeit in der Größenordnung von 10^6 sec oder etwa 11 Tagen liegen dürfte.

Der Einfluß der Gefäßhöhe H läßt sich überschlagsmäßig ungefähr abschätzen, wenn man bedenkt, daß es zur Erreichung des Gleichgewichtes notwendig ist, daß in der Formel (25) das erste Glied gegen das zweite Glied klein ist. Da der hauptsächlichste Einfluß von H auf das erste Glied durch die Exponentialfunktion $e^{-\frac{\pi^2 D t}{H^2} n^2}$ ausgeübt wird, können wir sagen, daß cet. par. die Sedimentationszeit annähernd proportional H^2 sein wird. Nehmen wir daher statt eines Gefäßes von $^1/_2$ cm Höhe ein solches von 0,1 mm Höhe, so erhalten wir als Sedimentationszeit 400 Sekunden oder etwa 7 Minuten. Ist das Gefäß dagegen 1 m hoch, so wird die Sedimentationszeit gleich 500 000 Tagen oder etwa 1400 Jahren. Während sich also in sehr kleinen Gefäßen das Sedimentationsgleichgewicht sehr rasch einstellt, sind die Zeiten für Gefäße in der Größenordnung der

im Laboratorium üblichen so außerordentlich groß, daß die Sedimentation selbst dann nicht beobachtbar wird, wenn absolut keine äußeren Störungen eintreten würden. Nun ist aber jede solche Störung mechanischer oder thermischer Art bemüht, die Lösung durchzumischen, d. h. sie arbeitet der Erreichung des Gleichgewichtes entgegen, so daß wir auf diese Weise eine befriedigende Erklärung dafür bekommen, daß wir bei genügend kleinen Teilchen eine Sedimentation überhaupt nicht eintreten sehen, wie übrigens auch von anderer Seite bereits hervorgehoben wurde [1]).

Die bekannten, für die Theorie der Brownschen Bewegung grundlegenden Versuche von Perrin [2]) und die analogen Untersuchungen von Westgren [3]) über die Dichteverteilung in kolloiden Lösungen als Funktion der Höhe wurden stets in sehr dünnen Flüssigkeitsschichten von der Größenordnung von 0,1 mm Höhe angestellt, und es wurde vor Beginn des Versuchs stets eine gewisse (nach Stunden zählende) Zeit gewartet, so daß nach unserer obigen Überschlagsrechnung die Sedimentation sicher so gut wie exakt eingetreten war. Die Versuche ergaben durchweg eine genaue Gültigkeit der barometrischen Verteilung bis zu Konzentrationen von etwa 50 mg/ccm [4]). Erst bei sehr viel größeren Konzentrationen beginnen, wie Costantin [5]) gezeigt hat, Abweichungen von der barometrischen Verteilung aufzutreten, die man auf Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen zurückführen kann.

In neuerer Zeit haben Porter [6]) in England und Burton [7]) in Kanada im Verein mit einigen Mitarbeitern analoge Versuche in großen Gefäßen angestellt: der erstere arbeitete mit Gummiguttsolen, der letztere außer mit solchen auch noch mit Solen von Arsensulfid, Kupfer und Silber. Porter verwendete ein Gefäß von 0,5 cm Höhe und maß die Dichteverteilung durch Auszählung der Teilchen im Ultramikroskop in verschiedenen Höhen; die Teilchenkonzentration bei seinen Versuchen betrug etwa 10^7 Teilchen pro Kubikzentimeter, was etwa 1000 mal weniger ist, als die von Westgren untersuchten Konzentrationen. Er

[1]) The Svedberg, Kolloidchemie, S. 93 und 94. Leipzig 1925.

[2]) J. Perrin, Die Atome. Dresden und Leipzig 1914.

[3]) A. Westgren, ZS. f. anorg. Chem. **98**, 231, 1915; bei dieser Untersuchung erfolgt die „Sedimentation" in umgekehrter Richtung, indem die Teilchen durch Zentrifugieren gegen den Boden gepreßt und dann der Brownschen Bewegung überlassen werden.

[4]) A. Westgren, Ark. f. Math., Astr. och Fysik **11**, Nr. 8, 1916.

[5]) R. Costantin, Ann. phys. chim. (9) **3**, 101, 1915.

[6]) Alfred W. Porter und J. J. Hedges, Phil. Mag. **44**, 641, 1922.

[7]) E. F. Burton und E. Bishop, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 414, 1922; E. F. Burton und J. E. Currie, Phil. Mag. **47**, 721, 1924.

erhielt für die Dichteverteilung Kurvenbilder von der Form der aus seiner Arbeit entnommenen Fig. 4, die sehr stark von der exponentiellen Verteilung (1) abweichen. Er schließt daraus, daß für seine Lösungen ein anderes als das Boyle-van 't Hoffsche Gesetz gelten muß und kommt mit seinen Messungen in Übereinstimmung durch die Annahme einer Zustandsgleichung nach Art der van der Waalsschen, die auf das Bestehen von sehr beträchtlichen Kräften zwischen den Teilchen schließen lassen würde.

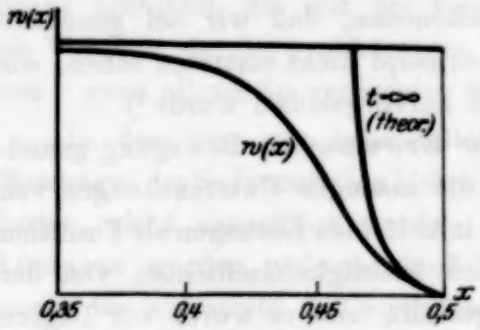


Fig. 4.

Nun zeigen aber unsere Fig. 2 und 3, die gerade für den Porterschen Fall ausgerechnet wurden, daß für diese Versuche eine Sedimentationszeit von 11 Tagen anzunehmen ist, während, wie aus der Arbeit hervorzugehen scheint, nach der Einfüllung der Lösung in das Gefäß zwar eine gewisse Zeit lang gewartet wurde, aber nicht so lange, wie es nach der obigen Überlegung nötig gewesen wäre. Es ist also anzunehmen, daß Porter eine Dichteverteilung gemessen hat, die einem Zustand vor der Erreichung des Sedimentationsgleichgewichtes entspricht. In der Tat zeigt ein Vergleich der Fig. 3 und 4 auf den ersten Blick, daß die Portersche Kurve den Charakter der Kurvenschar der Fig. 3 hat, so daß wir also wohl nicht fehlgehen, wenn wir die mit den Messungen von Perrin und Westgren in Widerspruch stehenden Schlußfolgerungen von Porter ablehnen und seine Resultate einfach so deuten, daß er eben nicht im Sedimentationsgleichgewicht sondern vor Erreichung desselben gemessen hat.

Burton arbeitete mit einem Rohr von 145 cm Höhe und Solen mit der Konzentration 50 mg pro Kubikzentimeter. Bei seinen Versuchen wurde auf besonders sorgfältigen thermischen Schutz der Lösung und mechanischen Schutz gegen Erschütterungen geachtet, so daß das Gefäß durch 4 Monate von äußeren Störungen freigehalten werden konnte. Nach dieser Zeit wurden aus verschiedenen Schichten des Rohres Proben der Lösung abgenommen und analysiert; es zeigte sich kein merklicher Unterschied der Dichte in den verschiedenen Höhen. Nun haben wir oben für ein Gefäß von 1 m Höhe eine Sedimentationszeit von 1400 Jahren berechnet. Diese Zeit ist wohl für die Burtonschen Versuche zu hoch gegriffen, da er mit wesentlich schwereren Teilchen gearbeitet hat, trotzdem ist es sicher, daß für seine Versuche die Sedimentationszeit die

Größenordnung von vielen Jahren hat. Es ist also gar nicht möglich, daß in der Zeit von 4 Monaten das Gleichgewicht sich auch nur annähernd hätte einstellen können, so daß selbst die oberste Schicht, die von der Flüssigkeitsoberfläche schon den recht beträchtlichen Abstand von 8,5 cm hatte, keine Änderung der Normaldichte zeigen konnte.

Damit sind wohl die scheinbaren Unstimmigkeiten zwischen den Versuchen von Perrin und Westgren einerseits und von Burton und Porter andererseits im Sinne unserer Theorie vollkommen geklärt.

Zusammenfassung.

Es wird das Problem der Sedimentation einer Lösung, das heißt des Überganges von einer gleichmäßigen Dichteverteilung zu dem stationären barometrischen Endzustand durch das Zusammenwirken von Schwere und Diffusion mit Hilfe der Diffusionstheorie gelöst und die Dichteverteilung als Funktion der Höhe und der Zeit berechnet.

Aus den erhaltenen Formeln läßt sich eine Abschätzung der Sedimentationszeit, das heißt derjenigen Zeit gewinnen, nach deren Ablauf sich der stationäre Zustand annähernd hergestellt hat. Sie nimmt mit wachsender Gefäßhöhe außerordentlich schnell zu.

Gewisse experimentelle Widersprüche zwischen den beobachteten Dichteverteilungen in kleinen und in großen Gefäßen werden dadurch erklärt, daß bei den letzteren zur Zeit des Versuches das Gleichgewicht noch nicht erreicht sein konnte.

Anwendung der Fehlerrechnung auf ein Problem unsymmetrischer Verteilung.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 1. November 1926.)

Bei der physikalischen Messung von Größen, die unregelmäßig um einen Mittelwert schwanken, hat man es in der Regel mit einer symmetrischen Verteilung der gemessenen Werte dieser Größe um ihren Mittelwert zu tun, was einer Gaußschen Verteilung der Fehlerrechnung entspricht. Häufig hat man es jedoch auch mit unsymmetrischen Verteilungen zu tun, und es ist vielleicht nicht ohne Interesse, einige einfache Betrachtungen der Fehlerrechnung auf solche Verteilungen zu übertragen. Eine solche Betrachtung habe ich früher[1]) auf jene Verteilung angewendet, die bei der Untersuchung der Brownschen Bewegung eines Partikels auftritt, das gleichzeitig der Wirkung der Schwere unterliegt. Hier soll die folgende physikalisch interessante Fragestellung untersucht werden.

Wir betrachten ein schweres Brownsches Partikelchen, das sich in einer Flüssigkeit frei bewegen kann, die in einem Gefäß mit horizontalem Boden eingefüllt ist. Der Boden soll das Teilchen „reflektieren", d. h. das Teilchen soll bei einer Berührung des Bodens an demselben nicht ankleben. Die Beobachtung lehrt dann, daß ein solches Teilchen sich zwar stets in der Nähe des Bodens aufhält, aber niemals an ihm liegen bleibt, sondern wie der Ball auf der Spitze eines Springbrunnens ständig auf und nieder tanzt. Die Theorie dieser Erscheinung ist von M. Smoluchowski[2]) und vom Verfasser[3]) aufgestellt worden; sie konnte an den Beobachtungen des Verfassers[3]) gut bestätigt werden.

Nennt man die jeweilige Höhe des Teilchens über dem in der Ebene $x = 0$ liegenden Gefäßboden x und beobachtet man dieses x etwa in äquidistanten Zeitabständen durch längere Zeit, so gehorcht nach der erwähnten Theorie die Gesamtheit der x einem Verteilungsgesetz von der Gestalt

$$w(x)\,dx = \lambda e^{-\lambda x}\,dx, \tag{1}$$

---

[1]) R. Fürth, Phys. ZS. **22**, 625, 1921.
[2]) M. v. Smoluchowski, ebenda **17**, 588, 1916.
[3]) R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917.

d. h. $w(x)\,dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen in einer Höhe zwischen x und $x + dx$ aufgefunden wird. Die Formel (1) ist, wie es der Natur der Sache entspricht, identisch mit der sogenannten barometrischen Höhenformel, die für die Dichteverteilung einer Schar gleichartiger Partikel im Zustand des stationären Gleichgewichts gilt, ein Problem, mit dem sich die vorangehende Arbeit genauer befaßt.

Aus (1) folgt das bekannte Resultat, daß der wahrscheinlichste Wert von x die Lage am Boden $x = 0$ ist, während der Mittelwert von x von Null verschieden ist, also eine unsymmetrische Verteilung vorliegt. Für den Mittelwert $\bar{x}$ erhalten wir aus (1)

$$\bar{x} = \int_0^\infty x \,.\, w(x)\,dx = \frac{1}{\lambda}\,. \tag{2}$$

Wir denken uns nun x auf die oben bezeichnete Art n-mal beobachtet und nennen die beobachteten Werte $x_1, x_2 \ldots x_n$. Wir bilden aus diesen Werten das arithmetische Mittel $\xi = \frac{x_1 + \cdots + x_n}{n}$ und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß dieser empirische Mittelwert einen bestimmten Betrag zwischen ξ und $\xi + d\xi$ besitze. Nun ist nach (1) die Wahrscheinlichkeit für das simultane Auftreten der Werte $x_1, x_2 \ldots x_n$ offenbar gleich

$$w(x_1 \ldots x_n)\,dx_1 \ldots dx_n = \lambda^n e^{-\lambda(x_1 + \cdots + x_n)}\,dx_1 \ldots dx_n, \tag{3}$$

und daraus erhalten wir die gesuchte Wahrscheinlichkeit für ξ, wenn wir (3) über alle Wertkombinationen der x_ν integrieren, die der Bedingung genügen, daß

$$x_1 + \cdots + x_n = n\,\xi$$

ist, also

$$\varphi(\xi)\,d\xi = \int \cdots \int w(x_1 + \cdots + x_n)\,dx_1 \ldots dx_n, \tag{4}$$
$$n\,\xi < x_1 + \cdots + x_n < n(\xi + d\xi).$$

Das Integral in (4) ist nichts anderes als das Volumen, das von der Ebene $x_1 + x_2 + \cdots + x_n = n\,\xi$ und einer unendlich benachbarten Ebene und den Koordinatenebenen im positiven Gebiet eingeschlossen wird. Das Volumen der entsprechenden n-dimensionalen Ecke ist zunächst gleich $\frac{(n\,\xi)^n}{n!}$, daher finden wir durch Differentiation das gesuchte Volumen

$$\varphi(\xi)\,d\xi = \lambda^n \,.\, e^{-\lambda n \xi}\,\frac{n^n}{(n-1)!}\,\xi^{n-1}\,d\xi. \tag{5}$$

Aus Formel (5) entnehmen wir zunächst denjenigen Wert von ξ, für den $\varphi(\xi)$ ein Maximum hat, also den wahrscheinlichsten Wert von ξ, nämlich

$$\xi_m = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{n-1}{n} \cdot \bar{x}. \tag{6}$$

Wir sehen daraus, daß ξ_m von $\bar{x}$ systematisch verschieden ist. Haben wir daher durch Beobachtung eine x-Serie erhalten und wollen daraus den wahrscheinlich dem wahren Werte von $\bar{x}$ am nächsten liegenden Wert ξ^* bestimmen, so müssen wir den Ausdruck $\frac{n}{n-1}\xi_m$ bilden, oder

$$\xi^* = \frac{x_1 + \cdots + x_n}{n-1},$$

also bei der Mittelbildung nicht durch n, sondern durch $n-1$ dividieren, was dem bekannten Satz der gewöhnlichen Fehlerrechnung analog ist.

Bilden wir ferner aus (5) den Mittelwert von ξ, so erhalten wir

$$\bar{\xi} = \int_0^\infty \xi \cdot \varphi(\xi)\, d\xi = \frac{\lambda^n n^n}{(n-1)!} \int_0^\infty \xi^n e^{-\lambda n \xi}\, d\xi = \frac{1}{\lambda} = \bar{x}. \tag{7}$$

Bilden wir also aus unendlich vielen ξ das Generalmittel $\bar{\xi}$, so erhalten wir den theoretisch richtigen Wert $\bar{x}$, was ja auch natürlich der Fall sein muß, da diese Mittelbildung auf dasselbe hinausläuft, wie die Mittelbildung einer unendlich langen Serie von x_ν-Werten, die in der Tat gemäß (6) $\bar{x}$ liefern muß.

Wir wollen schließlich noch das Präzisionsmaß der ξ und auch der ξ^*, d. h. den reziproken Wert des mittleren relativen Fehlers der ξ bzw. der ξ^* gegen $\bar{x}$ bestimmen. Die erstere Größe berechnet sich aus

$$J = \int_0^\infty (\xi - \bar{x})^2 w(\xi)\, d\xi,$$

woraus man nach einfacher Rechnung mit Benutzung von (2) findet

$$J = \frac{1}{n\lambda^2} = \frac{\bar{x}^2}{n}.$$

Hieraus folgt für das Präzisionsmaß h

$$h = \frac{\bar{x}}{\sqrt{J}} = \sqrt{n}. \tag{8}$$

Berechnen wir die analoge Größe mit Verwendung der ξ^* an Stelle der ξ, so erhalten wir auf dem gleichen Wege

$$h^* = \frac{n-1}{\sqrt{n+1}}. \tag{8a}$$

Aus (8) und (8a) ergibt sich das Verhältnis beider h zu

$$\frac{h}{h^*} = \frac{\sqrt{n(n+1)}}{n-1} > 1.$$

Obzwar also der Einzelwert ξ^* dem wahren Werte $\bar{x}$ wahrscheinlich näher liegt als ξ, ist doch für eine Serie von ξ das Präzisionsmaß größer als für eine Serie von ξ^*.

Zusammenfassung.

Auf die Verteilungsformel für die Gesamtheit der Höhenlagen eines schweren Brownschen Teilchens über einem ebenen Boden, die eine unsymmetrische Fehlerverteilung darstellt, werden einige Betrachtungen der Fehlerrechnung bezüglich der Ermittlung des wahrscheinlichsten Mittelwerts aus einer empirischen Beobachtungsreihe und das Präzisionsmaß für denselben angestellt.

Über die Lichtzerstreuung in Schwefelsuspensionen.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1926.)

Es wird die Intensität des von einigen Schwefelsuspensionen gestreuten Lichtes als Funktion der Größe der streuenden Teilchen experimentell erforscht. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Theorie von Rayleigh und Mie.

Die Formeln, welche für die Lichtzerstreuung in trüben Medien angenähert von Rayleigh[1]) und in exakter Form von Mie[2]) gegeben sind, erlauben, die Intensitäten des gestreuten Lichtes als Funktion der Teilchengröße und des Streuwinkels zu berechnen. Dabei wird angenommen, daß die Teilchen sphärische Form haben. Es können mit Hilfe dieser Formeln die Intensitäten der beiden in senkrechter Richtung zueinander schwingenden Komponenten ermittelt werden.

Die Experimentalprüfung der genannten Gesetzmäßigkeiten bietet dagegen — insbesondere bei größeren Teilchen (nahe der Wellenlänge des Lichtes) — gewisse Schwierigkeiten. Deshalb sind quantitative Messungen in diesem Gebiet selten ausgeführt worden.

Ein sehr bequemes Objekt zur Messung der optischen Eigenschaften trüber Medien als Funktion der Teilchengröße sind die Schwefelsuspensionen, welche z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Wasserlösung von Hyposulfit erhalten werden können. Bei passender Wahl der Konzentration der Hyposulfitlösung kann man ein allmähliches Anwachsen der sich bildenden Schwefelteilchen erhalten, weshalb alle nötigen Messungen ohne Eile ausgeführt werden können.

Solche Suspensionen wurden von mir schon früher behandelt, indem ich die Polarisation des von ihnen gestreuten Lichtes untersuchte und eine befriedigende Übereinstimmung mit den Rechnungen von Rayleigh fand[3]). Außer der Polarisation können hier auch die gesamte Intensität J sowie die Intensitäten i_1 bzw. i_2 der beiden senkrecht zueinander schwingenden Komponenten gemessen werden. Solche Messungen sind von besonderem Interesse, da durch sie die Ergebnisse meiner Arbeit über die Polarisation des Lichtes in Schwefelsuspensionen ohne Ein-

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1910; Phil. Mag. **12**, 81, 1881.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[3]) ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926.

führung von willkürlichen Konstanten eingehend geprüft werden können. Darin besteht das Ziel der vorliegenden Arbeit.

In der erwähnten Abhandlung über Polarisation habe ich festgestellt, daß der Umfang der Schwefelteilchen η [1]), in Wellenlängen des Lichtes gemessen, die folgende empirische Funktion der Zeit t ist:

$$\eta = \eta_0 (1 - e^{-\alpha . C . t}),$$

wo η_0 und α entsprechende Konstanten sind, und C die Konzentration der Hyposulfitlösung bedeutet.

Diese Gesetzmäßigkeit deutet darauf hin, daß die Geschwindigkeit des Wachsens der Teilchen der Konzentration der Hyposulfitlösung proportional ist, und daß diese letztere als eine Exponentialfunktion der Zeit anzusehen ist. Demnach ist

$$\frac{d\eta}{dt} = a C_t,$$

wo a eine Konstante und C_t die Konzentration der Hyposulfitlösung im gegebenen Moment bedeutet.

Außerdem ist

$$C_t = C e^{-a C t}.$$

Daraus erhält man

$$\frac{d\eta}{dt} = a C e^{-a C t}$$

oder

$$d\eta = a C e^{-a C t} dt.$$

Nach der Integration bekommen wir

$$\eta = a C \int_0^t e^{-a C t} dt$$

oder

$$\eta = \eta_0 (1 - e^{-a C t}),$$

wo

$$\eta_0 = \frac{a}{\alpha}$$

ist. Nachdem nach gegebener Gleichung η für einen beliebigen Fall berechnet ist, können nach Mie oder Rayleigh die Werte von i_1 und i_2 bzw. J erhalten werden. Da hier, besonders für größere Teilchen, die Rechnung kompliziert wird, so habe ich nach den Rechnungen von Rayleigh, welche für unseren Fall passen [2]) [von Hans Blumer um-

[1]) $\eta = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}$, wo ϱ den Teilchenhalbmesser bedeutet.

[2]) ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926.

gerechnet][1]), Kurven konstruiert, nach welchen mit genügender Genauigkeit die Werte von i_1 bzw. i_2 für verschiedene η graphisch ermittelt werden konnten (Fig. 1). Hier, wie auch überall weiter, ist der Fall dargestellt, daß der Ablenkungswinkel gleich 90° ist.

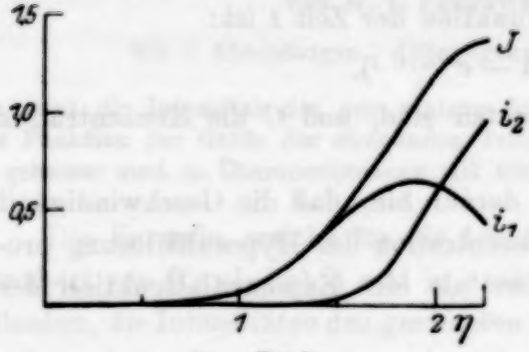


Fig. 1.

Die Konstanten der Gleichung (1) sind nach Polarisationsbeobachtungen bestimmt worden. Für sphärische Teilchen erhält man

$$\eta_0 = 2{,}05$$

und

$$\alpha = 70 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{min}.$$

In beschriebener Weise sind die Werte von J bzw. von i_1 und i_2 als Funktion von t berechnet, und nach diesen Zahlen sind die Kurven in den Fig. 2 und 4 konstruiert worden.

In Fig. 2 ist die Zusammenstellung der theoretischen Kurven mit dem Experiment gegeben. Die Messungen wurden hier für weißes Licht mit Hilfe eines Weberschen Photometers ausgeführt. Im übrigen glich die Apparatur und Methode derjenigen, welche bei der Messung der Polarisation benutzt wurde[2]). Entsprechende Werte von J sind in den Tabellen 1, 2 und 3 in solchen Einheiten gegeben, bei welchen die Experimentalpunkte möglichst nahe sich der theoretischen Kurve anschmiegen. Die Zeit ist in Minuten gegeben.

Tabelle 1. Weißes Licht, $C = 0{,}005$ g/cm³.

t	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
J	0,00	0,01	0,03	0,05	0,19	0,40	0,62

Tabelle 2. Weißes Licht, $C = 0{,}0025$ g/cm³.

t	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7
J	0,01	0,02	0,04	0,09	0,15	0,26	0,36	0,41

Tabelle 3. Weißes Licht, $C = 0{,}00125$ g/cm³.

t	5	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11
J	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06	0,07	0,09	0,13	0,17
t	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	16	17	18
J	0,21	0,24	0,28	0,31	0,38	0,38	0,43	0,46	0,54	0,60	0,64

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 304, 1926.
[2]) Ebenda **37**, 172, 1926.

Wie es die Fig. 2 zeigt, vergrößern sich die Experimentalwerte von J bei wachsendem t schneller, als es die Theorie fordert. Diese Tatsache konnte durch verschiedene Ursachen hervorgerufen sein. Um die mögliche Wirkung der Ungleichartigkeit des Lichtes auszuschließen, wurden ähnliche Messungen mit einem Lichtfilter ausgeführt. Das Lichtfilter

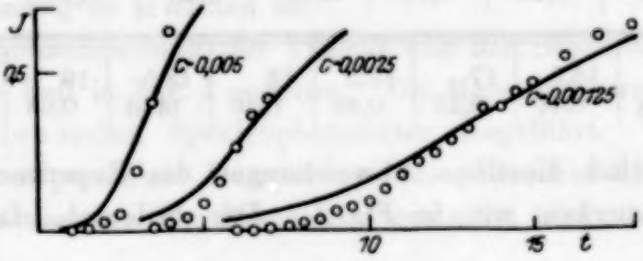


Fig. 2.

hatte ein Absorptionsminimum bei etwa $\lambda = 515\,\mathrm{m}\mu$; es ist an einer anderen Stelle eingehend beschrieben[1]).

Da η_0 der in den Wellenlängen gemessenen Teilchengröße proportional ist, so muß in diesem Falle der Wert von η_0 entsprechend geändert werden. Man erhält dabei:

$$\eta_0 = 2{,}05\,\frac{550}{515} = 2{,}19.$$

Für α wurde dagegen derselbe Wert gleich 70, wie in anderen Fällen, angenommen. Die Kurven der Fig. 3 sind von diesen Konstanten ausgehend konstruiert worden. In Fig. 3 sind auch die entsprechenden Experimentalpunkte aufgetragen. Die dazugehörigen Werte von J geben die Tabellen 4, 5 und 6.

Tabelle 4. Grünes Lichtfilter, $C = 0{,}004\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	1	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
J	0,00	0,01	0,05	0,10	0,25	0,39	0,56	0,72

Tabelle 5. Grünes Lichtfilter, $C = 0{,}002\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	4	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
J	0,00	0,00	0,06	0,09	0,13	0,16	0,22	0,28
t	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12
J	0,37	0,47	0,55	0,62	0,75	0,84	0,84	0,89

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 464, 1926.

Tabelle 6. Grünes Lichtfilter, $C = 0{,}001$ g/cm³.

t	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5
J	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06	0,07	0,08	0,10
t	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5
J	0,11	0,14	0,16	0,19	0,25	0,30	0,32	0,33
t	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20
J	0,38	0,41	0,45	0,48	0,56	0,60	0,63	0,67	0,68

In Fig. 3 sind dieselben Abweichungen des Experiments von der Theorie zu bemerken wie in Fig. 2. Das bedeutet, daß diese Ab-

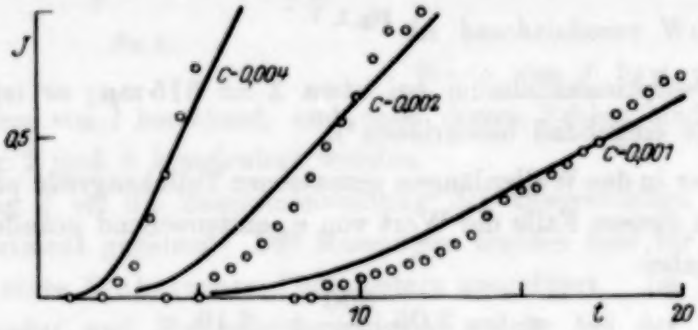


Fig. 3.

weichungen nicht durch die Ungleichartigkeit des Lichtes hervorgerufen sein können. Die genannten Abweichungen können auch durch folgendes verursacht werden: Obwohl wir annehmen, daß in den betrachteten Suspensionen immer nur gleich große Teilchen vorhanden sind, so ist es doch wahrscheinlich, daß besonders bei größeren t auch kleinere Teilchen vorkommen können[1]). Das Licht, welches durch diese letzteren zerstreut wird, kann keine beträchtliche Intensität haben, aber es kann doch die Werte von J bei großen t merklich beeinflussen. Dabei wird gerade der Wert von J größer ausfallen, als es theoretisch zu erwarten wäre. Eine ähnliche Berechnung aber haben wir in allen betrachteten Fällen festgestellt.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, wenden wir uns wiederum dem Experiment zu. Ist die gesamte Intensität des gestreuten Lichtes durch das von kleineren Elementen ausgehende Licht beeinflußt, so muß das um so mehr in die Erscheinung treten, je kleiner $\frac{dJ}{d\eta}$ ist.

[1]) Es ist auch die Bildung eines Niederschlags auf den Wänden des Gefäßes nicht ausgeschlossen.

Deshalb muß bei wachsendem Wert von $\frac{dJ}{d\eta}$ das Experiment sich der Theorie nähern. Wie es die Fig. 1 zeigt, ist der Wert von $\frac{di_2}{d\eta}$ besonders groß, weshalb für die Intensität dieser in der Einfallsebene[1]) des Lichtes schwingenden Komponente eine bessere Übereinstimmung des Experiments mit der Rechnung zu erwarten ist.

Die Zusammenstellung der Theorie und der Beobachtungsergebnisse ist für diesen Fall in Fig. 4 gegeben. Die Messungen wurden mit einem König-Martensschen Spektrophotometer ausgeführt. Der eine Spalt, welcher die entsprechende Komponente des gestreuten Lichtes durchließ, wurde durch das von der Suspension gestreute Licht beleuchtet. Der

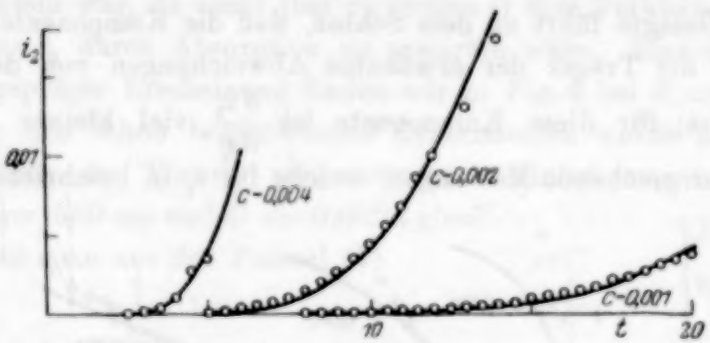


Fig. 4.

andere Spalt erhielt das von einem matten, schwarzen Schirm reflektierte Licht derselben Lichtquelle. Die weitere Aufstellung der Apparate war dieselbe wie bei den hier mehrmals erwähnten Polarisationsmessungen an Schwefelsuspensionen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den Tabellen 7, 8 und 9 gegeben.

Tabelle 7. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}004\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	2,5	3	3,5	4	4,5	5
i_2	0,000	0,001	0,003	0,010	0,027	0,035

Tabelle 8. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}002\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
i_2	0,000	0,001	0,003	0,006	0,007	0,010	0,013	0,020	0,027
t	9,5	10	10,5	11	11,5	12	13	14	
i_2	0,033	0,041	0,055	0,068	0,087	0,107	0,130	0,172	

[1]) Ebene der Einfalls- und der Beobachtungsrichtung.

Tabelle 9. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}001\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5
i_2	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0005	0,0010	0,0015

t	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5
i_2	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,009	0,009	0,011

t	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20
i_2	0,012	0,013	0,016	0,020	0,022	0,025	0,030	0,033	0,38

Die theoretischen Kurven in Fig. 4 ($\eta_0 = 2{,}05$) weisen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Das bestätigt unsere Erklärung der Abweichungen von der Theorie für J.

Alles Gesagte führt zu dem Schluß, daß die Komponente i_1 hauptsächlich als der Träger der erwähnten Abweichungen von der Theorie anzusehen ist; für diese Komponente ist $\frac{d\,i_1}{d\,\eta}$ viel kleiner als bei i_2 (Fig. 1). Entsprechende Messungen, welche für i_1 in beschriebener Weise

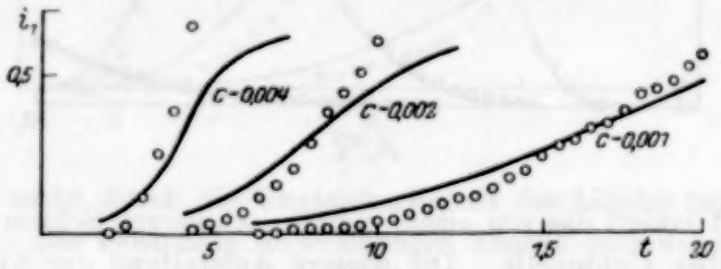


Fig. 5.

ausgeführt wurden, zeigen die Richtigkeit dieses Schlusses. Die Zusammenstellung der Theorie ($\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $\eta_0 = 2{,}05$) mit dem Experiment ist in Fig. 5 gegeben. Hier sieht man, daß i_1 wirklich viel schneller mit der Zeit wächst, als es die Theorie verlangt. Die Beobachtungsergebnisse sind in den Tabellen 10, 11 und 12 vorgeführt.

Tabelle 10. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}004\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	2	2,5	3	3,5	4	4,5
i_1	0,00	0,02	0,11	0,25	0,38	0,65

Tabelle 11. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}002\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	4,5	5	5,5	6	6,5	7
i_1	0,01	0,02	0,04	0,06	0,11	0,15

t	7,5	8	8,5	9	9,5	10
i_1	0,20	0,28	0,37	0,44	0,50	0,60

Tabelle 12. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $C = 0{,}001\,\mathrm{g/cm^3}$.

t	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5
i_1	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04
t	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15
i_1	0,05	0,07	0,09	0,10	0,11	0,14	0,17	0,19	0,24
t	15,5	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20
i_1	0,27	0,28	0,32	0,33	0,38	0,43	0,44	0,46	0,51	0,55

Alle beschriebenen Messungen wurden selbstverständlich nur bei solchen t vorgenommen, wo die Absorption des einfallenden Lichtes möglichst klein war, da sonst (bei zu großen t) eine Verkleinerung von J bzw. i_1 oder i_2 durch Absorption zu erwarten wäre. Eine solche, zwar wenig ausgeprägte Erscheinung finden wir in Fig. 4 bei $C = 0{,}002$.

Außer den schon beschriebenen Experimenten wurde noch die folgende Prüfung der Theorie vorgenommen. Nimmt man an, daß z. B. $t = 5'$, $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$ und $C = 0{,}0025\,\mathrm{g/cm^3}$ ist, so erhält man aus der Formel (1)

$$\eta = 1{,}2.$$

Die Richtigkeit dieses Wertes kann in folgender Weise geprüft werden. Wir setzen das Verhältnis

$$\frac{J_{\Theta = 45^0}}{J_{\Theta = 135^0}} = M,$$

wo $J_{\Theta = 45^0}$ die Intensität des Lichtes bedeutet, welches unter einem Ablenkungswinkel $\Theta = 45^0$ gestreut ist. $J_{\Theta = 135^0}$ ist entsprechend die Intensität des gestreuten Lichtes bei $\Theta = 135^0$. Die Werte von M können für einige η nach den Zahlen, die von Blumer gegeben sind, berechnet werden. Diese Werte sind in der Tabelle 13 zusammengestellt und durch Fig. 6 illustriert.

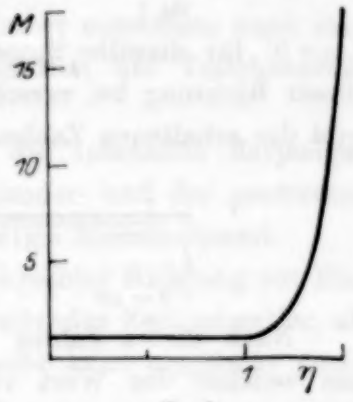


Fig. 6.

Tabelle 13.

η	0,1	0,25	1,00	1,50
M . . .	1,00	1,00	1,01	18,0

Nach der Kurve der Fig. 6 kann der Wert von M auch für unseren Fall ermittelt werden. Es ergibt sich dabei

$$M = 2{,}0.$$

Der Wert von M kann für den entsprechenden Fall auch experimentell gefunden werden. Zu diesem Zwecke wurden die Messungen von J bei $\Theta = 45^0$ und $\Theta = 135^0$ vorgenommen. Die Suspension befand sich dabei in einem zylindrischen Glasgefäß und die Apparatur war eine ähnliche wie bei den Polarisationsmessungen, welche an anderer Stelle beschrieben sind [1]).

Die Messungen sind mit einem Weberschen Photometer ausgeführt. Der Wert von $J_{\Theta=135^0}$ wurde bei $t = 5'$ direkt gemessen. Es ergibt sich dabei, daß $J_{\Theta=135^0} = 0{,}52$ ist. Um den Wert von $J_{\Theta=45^0}$ für

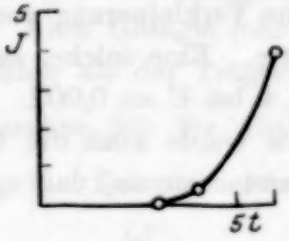


Fig. 7.

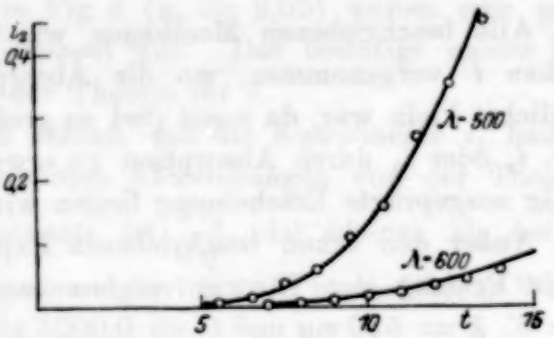


Fig. 8.

$t = 5'$ für dieselbe Suspension zu erhalten, wurden die Messungen in dieser Richtung bei verschiedenen anderen t ausgeführt. Die Tabelle 14 gibt die erhaltenen Zahlen (relative Werte).

Tabelle 14.

t	3	4	6
$J_{\Theta=45^0}$	0,00	0,40	4,00

Nach diesen Zahlen ist die Kurve der Fig. 7 konstruiert worden, aus welcher der Wert von $J_{\Theta=45^0}$ für $t = 5'$ ermittelt werden kann. Es ergibt sich, daß $J_{\Theta=45^0} = 1{,}1$ ist. Danach erhält man folgendes:

$$M_{\text{beob.}} = 2{,}1$$

und

$$M_{\text{ber.}} = 2{,}0.$$

Das ist als eine gute Übereinstimmung der Theorie und des Experiments anzusehen, insbesondere, da die Messung für weißes Licht und die Rechnung für $\lambda = 550\,\text{m}\mu$ aus geführt sind.

Schließlich können die betrachteten Gesetzmäßigkeiten noch für verschiedene Wellenlängen geprüft werden. Da η_0 in Wellenlängen gemessen ist, so erhält man für eine beliebige Wellenlänge:

$$\eta_\lambda = \eta_0 \frac{\lambda}{\lambda_0} (1 - e^{-aCt}).$$

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 722, 1926.

Tabelle 15. $C = 0{,}002$ g/cm^3, $\lambda = 500$ mμ.

t	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5
i_2	0,005	0,01	0,02	0,06	0,11	0,16	0,27	0,35	0,45

Tabelle 16. $C = 0{,}002$ g/cm^3, $\lambda = 600$ mμ.

t	7	8	9	10	11	12	13	14
i_2	0,002	0,005	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06

Von dieser Formel ausgehend, wurden die Kurven der Fig. 8 in früher beschriebener Weise für i_2 erhalten. Diese Kurven fallen, wie man aus der betreffenden Figur sieht, gut mit den Experimentalpunkten zusammen. Die Messungen wurden an ein und derselben Suspension abwechselnd für die Wellenlängen von 500 und 600 mμ in üblicher Weise mit einem König-Martensschen Spektrophotometer ausgeführt. Die entsprechenden Zahlen sind in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt.

Zusammenfassung.

1. Bei den Schwefelsuspensionen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Hyposulfitlösung in Wasser entstehen, kann man die Intensität des gestreuten Lichtes als Funktion der Teilchengröße bzw. der Zeit messen.

2. Dabei kann festgestellt werden, daß die Intensität derjenigen Komponente, welche in der Ebene des einfallenden und des gestreuten Strahles schwingt, mit der Theorie von Rayleigh übereinstimmt.

3. Die andere Komponente, welche in senkrechter Richtung zur Einfallsebene schwingt, wächst aber mit fortschreitender Zeit schneller, als es theoretisch zu erwarten wäre. Diese Tatsache kann qualitativ durch die Wirkung kleinerer Teilchen erklärt werden.

4. Die Messungen ergeben, daß der Teilchenumfang η folgende empirische Funktion der Zeit t und der Konzentration der Hyposulfitlösung C ist:

$$\eta = \eta_0 (1 - e^{\alpha C t}),$$

wo η_0 und α Konstante bedeuten.

Zum Schlusse spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Uspenski, dem Direktor des Physikalischen Instituts, in welchem ich diese Arbeit ausführte, meinen verbindlichsten Dank aus.

Moskau, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, September 1926.

Über eine experimentelle Prüfung der ballistischen Hypothese.

Von **G. Wataghin** in Turin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1926.)

Ein Versuch des Verfassers über die Reflexion des von Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes wird beschrieben. Aus der Zusammenstellung des eigenen Versuchsergebnisses mit den Messungen des Doppler-Effekts einer bewegten irdischen Lichtquelle mittels eines Interferometers von Majorana, wird ein Einwand gegen die ballistische Hypothese abgeleitet. Nebenbei wird auf die Unzulänglichkeit eines Versuchs von Stark hingewiesen.

Einleitung.

1. Der fast allgemeine Glaube an die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Bewegung der Lichtquelle stützt sich hauptsächlich auf die astronomische Widerlegung der ballistischen Hypothese [1]). Zwar zeigte die in den letzten Jahren von La Rosa hervorgerufene Polemik über diese Frage die Unvollständigkeit der ersten Betrachtungen von de Sitter [2]), doch scheinen die letzten Abhandlungen von Thirring [3]) und Bernheimer [4]) einerseits und die kürzlich erschienenen Arbeiten von Corbino und Levi-Civita [5]) und vom Verfasser [6]) andererseits, eine (nach unserem Erachten) entscheidende Widerlegung der ballistischen Hypothese zu liefern. Somit bekommt auch das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit eine neue Grundlage.

Eine experimentelle Untersuchung der ballistischen Hypothese schien aber dem Verfasser auch ein selbständiges Interesse zu haben. Zu diesem Zwecke wurde schon seit 1925 ein Versuch über die Reflexion des von Kanalstrahlen emittierten Lichtes an der Oberfläche eines „ruhenden" Spiegels unternommen [7]).

---

[1]) Historisch ist er aus den erfolgreichen Äthervorstellungen von Fresnel, Maxwell und Lorentz entstanden. In den letzten Jahrzehnten wird dieser Glaube auch durch die Erfolge der Relativitätstheorie gestützt.

[2]) Phys. ZS. **14**, 429, 1913; über die wichtige Untersuchung von Zurhellen (Astr. Nachr. **198**, Nr. 4729, 1914), siehe meine Abhandlung Lincei Rend. **4**, 140, 1926, Fußnote.

[3]) ZS. f. Phys. **31**, 133, 1925.

[4]) Ebenda **36**, 302, 1926.

[5]) Lincei Rend. **3**, 705, 1926.

[6]) A. a. O.

[7]) Über meine erste Untersuchung wurde schon in Lincei Rend. **2**, 554, 1925 berichtet. Damals habe ich den Versuch im Laboratorium von Herrn Prof. E. Perucca, dem ich an dieser Stelle nochmals Dank sage, ausgeführt. Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut d. Universität in Turin dank der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. A. Pochettino zustande gekommen.

Eine solche experimentelle Untersuchung ist jedoch mit einer bemerkenswerten Schwierigkeit verbunden. Die Ritzsche Annahme erlaubt nämlich keine eindeutige Erörterung eines optischen Versuchs, da sie immer durch andere Annahmen vervollständigt werden muß (wie wir es unten sehen werden) und je nach der Wahl dieser Zusatzannahmen jedes Versuchsergebnis zu rechtfertigen vermag. Darum ist eine experimentelle Prüfung in der Zusammenstellung verschiedener Versuchsergebnisse zu versuchen.

In unserem Falle braucht man nur das Ergebnis eines schönen Versuchs von Majorana über den Doppler-Effekt einer bewegten irdischen Lichtquelle (den Majorana mit einem Michelsonschen Interferometer gemessen hat) zu benutzen. Es läßt sich nämlich zeigen, daß die einzige mit diesem Versuch von Majorana verträgliche Erweiterung der Ritzschen Hypothese zu dem Schlusse führt, daß, wenn die Lichtquelle sich gegen den Spiegel bewegt, die Differenz $r - i$ zwischen dem Reflexionswinkel r und dem Einfallswinkel i im allgemeinen von Null verschieden ist (während z. B. nach der Relativitätstheorie stets $r - i = 0$ sein muß). Der Betrag der Differenz ist nach der Ritzschen Theorie von der zweiten Ordnung in $\beta = \frac{u}{c}$ und somit bei einer Kanalstrahlengeschwindigkeit u von etwa $6 \cdot 10^7$ cm/sec, rund 1″, d. h. unseren Beobachtungsmitteln noch zugänglich.

Der Versuch hat diese Folgerung aus der ballistischen Theorie nicht bestätigt.

Der Versuch von Stark.

2. Bevor wir unseren Versuch beschreiben und dessen Ergebnisse diskutieren, scheint es uns angezeigt, einige Bemerkungen über einen von Stark veröffentlichten Versuch [1]) vorauszuschicken.

Dieser Versuch hatte die Entdeckung eines möglichen Einflusses der Bewegung der Lichtquelle auf die Form der ausgesandten Wellenflächen zum Zwecke, und seine Ausführung hat nach Stark zu dem Ergebnis geführt, daß die Normalen der von der bewegten Lichtquelle emittierten Wellenflächen keine Abweichung von der Richtung der Normalen derjenigen Kugelwellen aufweisen, welche ihr Zentrum am Orte des leuchtenden Punktes im Augenblick der Lichtemission haben. Daraus folgert Stark, daß in seinem Versuch keine merkliche, von der Bewegung der Lichtquelle hervorgerufene Deformation der beobachteten Wellenflächen stattfand.

[1]) Ann. d. Phys. **77**, 16, 1925.

Die Genauigkeit der Versuchsanordnung erlaubte aber nach Stark noch eine Abweichung der Richtung der Normalen um einen Winkel von nur $\frac{1}{24}\beta$ nachzuweisen.

Dieses Ergebnis steht offenbar in einem schroffen Widerspruch zu demjenigen, welches man nach der ballistischen Theorie zu erwarten hätte. Diese Theorie läßt ja gerade in dem von Stark untersuchten Falle eine Drehung der Normalen um einen Winkel von der Größenordnung von β voraussehen.

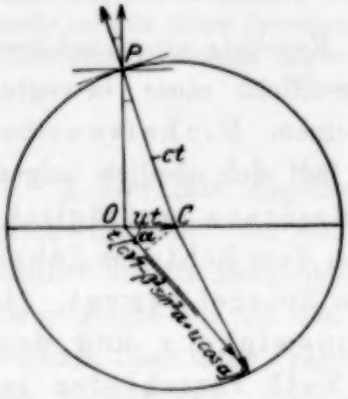


Fig. 1.

In der Tat untersucht Stark die gleichzeitig von bewegten und ruhenden Lichtquellen aus derselben Raumstelle 0 (Fig. 1 und 2) emittierten Wellen. Nach der ballistischen Hypothese ist die Lichtgeschwindigkeit in bezug auf die Lichtquelle konstant. Folglich ist die im Augenblick $t = 0$ von einer Kanalstrahlenpartikel (welche sich im Punkte O befindet und dabei die Geschwindigkeit u hat) ausgesandte Wellenfläche, zur Zeit t nach der Emission eine Kugelfläche mit dem Radius ct und dem Mittelpunkt in dem von der Partikel zu derselben Zeit t erreichten Punkte $C[\overline{OC} = ut]$.

Beobachtet man das Licht in der Richtung $\overline{OP}$, so muß sich ersichtlich eine Neigung von der Größenordnung β zwischen der Normalen $\overline{CP}$ der Ritzschen Wellenfläche und der Richtung des dem Punkte P zugehörenden Radius der gewöhnlichen Kugelwelle (Sehrichtung $\overline{OP}$) ergeben.

Stark betrachtet aber nicht den speziellen Fall der ballistischen Hypothese, sondern faßt den allgemeinen Fall ins Auge, daß die Wellenflächen beliebige Rotationsflächen um die Bewegungsrichtung als Achse sind [1]).

Es ist aber wohl unmöglich, brauchbare Folgerungen aus einer so allgemeinen Annahme zu ziehen, ohne eine Reihe von bestimmten anderen Voraussetzungen einzuführen.

So ist es unmöglich, auf Grund dieser Annahme allein nicht nur die Theorie des Starkschen Versuchs, sondern selbst diejenige der einfachen Reflexion oder Brechung aufzustellen.

[1]) Zwar erwähnt Stark die Abhandlung Lenards „Über die Lichtfortpflanzung im Himmelsraum", Ann. d. Phys. **73**, 89, 1923, beschränkt aber seine Betrachtungen nicht auf die Theorie von Lenard, nach der „Wellenfront und Fortpflanzungsrichtung der Energie stets senkrecht aufeinander stehen".

Nimmt man z. B. die Gültigkeit des Prinzips von Huygens an, so ist dazu noch eine Annahme über die Form der Elementarwellenflächen in brechenden Mitteln notwendig, da nur für den leeren Raum vorausgesetzt werden kann, daß sie den primären und den umhüllenden Wellenflächen ähnlich sind. Im Falle der Reflexion muß man analoge Voraussetzungen über die Form der an der Oberfläche des Spiegels entstehenden Wellen explizite einführen.

Will man anstatt dessen den Fermatschen Satz benutzen, so muß eine Annahme über den Wert der Lichtgeschwindigkeit im gebrochenen oder im reflektierten Strahl hinzugefügt werden.

Also sind die Starkschen Überlegungen wenigstens unvollständig, da er über diese Annahmen nichts sagt.

Übrigens ist noch der Umstand ins Auge zu fassen, daß in dem von Stark betrachteten Falle die Strahlungsrichtung (d. h. die Fortpflanzungsrichtung der Lichtenergie) im allgemeinen nicht mehr zu der Wellenfläche senkrecht stehen wird, so daß aus der Koinzidenz der durch bewegte und ruhende Lichtquellen gegebenen Bilder eines Gegenstandes oder der zugehörigen Strahlungsrichtungen keine Folgerung über die Richtung der Normalen zur Wellenfront abgeleitet sein kann.

Diese Betrachtungen beeinträchtigen den ganzen Gedankengang von Stark.

Das Starksche Versuchsergebnis steht auch in keinem Widerspruch mit der Hypothese von Ritz. In der Tat, zur Deutung dieses Versuchs vom Standpunkt der ballistischen Theorie ist es nötig, wie oben betont wurde, neue Annahmen hinzufügen.

Man kann aber bekanntlich durch eine geeignete und sinngemäße Wahl dieser Annahmen (die zu keinen Widersprüchen mit den bekannten Versuchsergebnissen führt) den negativen Ausfall nicht nur des Starkschen, sondern gleichzeitig von sämtlichen Versuchen, die die Entdeckung eines Effekts erster Ordnung in β bezwecken, erklären. Es genügt z. B., die Hypothese von Poli über die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume und in brechenden Medien anzunehmen, um in erster Ordnung die Übereinstimmung der Lichtwege mit denjenigen, die sich nach der Relativitätstheorie ergeben, für alle möglichen Fälle zu erhalten [1]). Insbesondere wird dadurch auch das Starksche Ergebnis erklärt, da in seinem Versuch ein Effekt erster Ordnung gesucht wird.

[1]) Poli, Atti di Torino **55**, 377, 1919.

Die Unzulässigkeit der Folgerungen über die Form der Wellenflächen, die Stark aus seinem Versuch zieht, ist somit bewiesen, denn wenn auch die Wellenflächen die Ritzsche Form hätten und also eine Abweichung der Normalen von der Art und Ordnung, die Stark betrachtet, aufwiesen, so wäre der negative Ausfall des Versuchs noch (und ganz ungezwungen) nach der ballistischen Theorie erklärbar. Der Starksche Versuch erlaubt nicht die Form der Wellenflächen zu untersuchen.

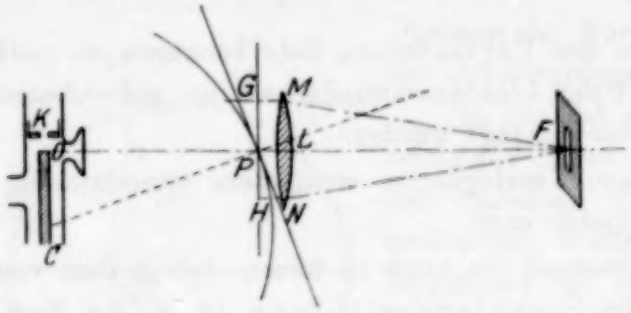


Fig. 2.

Nun wollen wir noch folgende Bemerkungen hinzufügen. Man kann auf Grund der in der Wellentheorie üblichen Definition des Lichtstrahls leicht beweisen, daß nach der Hypothese von Ritz die Richtung eines durch eine bewegte Lichtquelle ausgesandten Strahles durch die Verbindungsgerade des Punktes des Beobachtungsraumes, in dem die Welle entstanden ist, mit dem Aufpunkt der Wellenfläche gegeben ist. Also steht im allgemeinen diese Strahlungsrichtung nicht zur Wellenfront senkrecht. Der Beweis, den wir der Kürze halber fortlassen, benutzt außer der Annahme von Ritz nur das Huygenssche Prinzip und zeigt, daß auch in der ballistischen Wellentheorie das Gesetz der geradlinigen Fortpflanzung des Lichtes gilt.

Hieraus folgt, daß die Richtungen der von bewegten und ruhenden Lichtquellen in einer und derselben Raumstelle ausgesandten und von einem Beobachter wahrgenommenen Strahlen vom Standpunkt der ballistischen Theorie im leeren Raume miteinander zusammenfallen müssen. Die im Starkschen Versuch erwartete Verschiebung des Bildes der Enden des Al-Drahtes konnte also nur durch die Linse hervorgerufen sein. Und zwar ist zu bemerken, daß im Falle einer Ritzschen Wellenfläche eine als eben gedachte Welle schief auf die Linse einfällt (die Wellenfront steht nicht senkrecht auf der Einfallsrichtung) (Fig. 2). Scheinbar ist also der Lichtweg GMF größer als der Weg HNF. Man darf aber daraus nicht den Schluß ziehen, daß die beiden in Wellenlängen gemessenen Lichtwege verschieden sind. Aus der nach Poli erweiterten Ritzschen Theorie ergibt sich im Gegenteil, daß die Verschiedenheit der geometrischen Wege durch eine Änderung der Wellenlänge kompensiert wird.

Der Starksche Versuch wurde mit Anwendung des Michelson-Interferometers durch E. Rupp[1]) wiederholt. Offenbar lassen sich alle Betrachtungen dieses Abschnitts ohne weiteres auf den Versuch von Rupp übertragen. Auch dieser Verfasser bemerkt nicht, daß, wenn die Wellenfläche deformiert wird, alle physikalischen Merkmale des Lichtes verändert sein können, insbesondere der Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung der Energie und der Wellenfront. Die Lichtstrahlen können aber wohl geradlinig bleiben und ihre in bezug auf den Ort der Lichtemission radiale Richtung erhalten.

Ballistische Theorie der Reflexion.

3. Der Versuch, den wir zur experimentellen Untersuchung der Ritzschen Hypothese wählten, besteht in der direkten Prüfung des Reflexionsgesetzes für das von einer Kanalstrahlpartikel gegen eine ruhende Spiegelfläche gesandte Licht. Dieses Gesetz muß aber vom Standpunkt der ballistischen Theorie noch aufgestellt werden. Zwar wurden schon verschiedene Hypothesen über die Lichtgeschwindigkeit im reflektierten Strahle vorgeschlagen, doch bedürfen sie alle, wie auch die Hypothese von Ritz selbst, einer experimentellen Begründung. Das Problem muß also aufs neue analysiert werden.

Zur Aufstellung des Reflexionsgesetzes benutzen wir folgende drei Grundannahmen.

Annahme A. Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $\mathfrak{v}$ ist in bezug auf ein Inertialsystem gleich:

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{i} + \mathfrak{u},$$
$$|\mathfrak{i}| = c = \text{konst}, \qquad (1)$$

wo $\mathfrak{u}$ die Geschwindigkeit der Lichtquelle, und $\mathfrak{i}$ die Lichtgeschwindigkeit in bezug auf die Lichtquelle sind (Hypothese von Ritz). Folglich ist seine absolute Größe:

$$v = |\mathfrak{v}| = c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2 \alpha} + u \cos \alpha, \qquad (1')$$

wo α der Winkel zwischen $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{u}$ ist.

Diese Formel ergibt sich leicht aus der Fig. 1.

Annahme B. Der Strahlenweg im Reflexionsvorgang genügt dem Prinzip von Fermat.

Annahme C. Die Ritzsche Formel (1) gilt unverändert auch für die Lichtgeschwindigkeit des reflektierten Strahles.

[1]) Ann. d. Phys. 79, 1, 1926.

Wir werden die Wahl dieser Annahmen im nächsten Paragraphen rechtfertigen. An dieser Stelle wollen wir auf Grund unserer Annahmen das Reflexionsgesetz ermitteln.

Wir beschränken uns nun auf den Fall, daß die Bewegungsrichtung der Lichtquelle in der Einfallsebene liegt. Aus Symmetriegründen wird dann auch der reflektierte Strahl in derselben Ebene liegen.

Mit φ bezeichnen wir (Fig. 3) den von 0 bis 2π gemessenen Winkel zwischen der nach innen gerichteten Normale des Spiegels und der Richtung von u.

Die positive Drehrichtung ist durch die kleinste Drehung bestimmt, welche die genannte innere Spiegelnormale in die Richtung des einfallenden Strahles überführt. Bei jeder beliebigen Richtung von u ergibt sich dann für den einfallenden Strahl:

$$\alpha = \pm(\varphi - i)$$

und für den reflektierten Strahl:

$$\alpha = \pm[\pi - (\varphi + r)].$$

Daraus erhalten wir mit Benutzung der Formel (1') folgende Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Strahlen:

$$v_1 = c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi - i)} + u\cos(\varphi - i),$$
$$v_2 = c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi + r)} - u\cos(\varphi + r).$$

Die Annahme B, d. h. das Prinzip von Fermat, erlaubt jetzt die Beziehung zwischen i, φ und r zu erhalten. Zu diesem Zwecke suchen wir in üblicher Weise die Bedingung, welche zwischen i und r bestehen muß, damit das Licht den von einem Punkte A bis zum Spiegel und dann bis zu einem festen Punkte B (Fig. 3) führenden Weg in der kürzesten Zeit durchlaufe.

Mit x bezeichnen wir die Abszisse des Einfallspunktes P auf dem Spiegel. Dann ergibt sich leicht für die Dauer t des Lichtübergangs von A nach B der Wert:

$$t = \frac{\sqrt{h_1^2 + x^2}}{v_1} + \frac{\sqrt{h_2^2 + (a-x)^2}}{v_2}$$

$$= \frac{h_1^2 + x^2}{u\cos\varphi\, h_1 + u\sin\varphi\, x + c\sqrt{h_1^2 + x^2 - \beta^2(\sin\varphi \,.\, h_1 - \cos\varphi \,.\, x)^2}}$$

$$+ \frac{h_2^2 + (a-x)^2}{-u\cos\varphi\, h_2 + u\sin\varphi\,(a-x) + c\sqrt{h_2^2 + (a-x)^2 - \beta^2[\sin\varphi \,.\, h_2 + \cos\varphi \,.\,(a-x)]}}$$

Da t ein Minimum werden soll, so setzen wir:

$$\frac{dt}{dx} = 0,$$

$$0 = \frac{dt}{dx} = \frac{2x}{\sqrt{h_1^2 + x^2}\,.\,v_1}$$

$$- \frac{(h_1^2 + x^2)\left[u \sin\varphi + c \cdot \dfrac{x + \beta^2 (\sin\varphi\,.\,h_1 - \cos\varphi\,.\,x)\cos\varphi}{\sqrt{x^2 + h_1^2 - \beta^2 (\sin\varphi\,.\,h_1 - \cos\varphi\,.\,x)^2}}\right]}{(h_1^2 + x^2)\,.\,v_1^2}$$

$$- \frac{2(a-x)}{\sqrt{h_2^2 + (a-x)^2}\,.\,v_2}$$

$$+ \frac{[h_2^2 + (a-x)^2] \cdot \left\{u \sin\varphi + c \cdot \dfrac{(a-x) - \beta^2 \left(\sin\varphi\,.\,h_2 + \cos\varphi\,.\,(a-x)\right)\cos\varphi}{\sqrt{(a-x)^2 + h_2^2 - \beta^2 \left(\sin\varphi\,.\,h_2 + \cos\varphi\,.\,(a-x)\right)^2}}\right\}}{[h_2^2 + (a-x)^2]\,.\,v_2^2}$$

oder auch:

$$\frac{2 \sin i}{u \cos(\varphi - i) + c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi - i)}}$$

$$- \frac{\left[u \sin\varphi + c \cdot \dfrac{\sin i + \beta^2 \sin(\varphi - i)\cos\varphi}{\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi - i)}}\right]}{\left[u \cos(\varphi - i) + c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi - i)}\right]^2}$$

$$= \frac{2 \sin r}{-u \cos(\varphi + r) + c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi + r)}}$$

$$- \frac{\left[u \sin\varphi + c \cdot \dfrac{\sin r - \beta^2 \sin(\varphi + r)\cos\varphi}{\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi + r)}}\right]}{\left[-u \cos(\varphi + r) + c\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2(\varphi + r)}\right]^2}.$$

Entwickelt man diese Ausdrücke nach Potenzen von β und vernachlässigt Glieder dritter und höherer Ordnung, so bekommt man:

$$\sin i + \beta^2 \left[\tfrac{1}{2} \sin i\,.\,\sin^2(\varphi - i) + \sin\varphi\,.\,\cos(\varphi - i)\right]$$
$$= \sin r + \beta^2 \left[\tfrac{1}{2} \sin r\,.\,\sin^2(\varphi + r) - \sin\varphi \cos(\varphi + r)\right].$$

Hieraus ergibt sich leicht:

$$i - r \backsimeq -\beta^2 \sin 2\varphi \cos^2 i. \qquad (2)$$

Wie oben erwähnt, ist der Effekt von zweiter Ordnung in β.

Gleichung (2) hätte auch, mit Anwendung des Huygensschen Prinzips, auf geometrischem Wege erhalten werden können. Diesbezüglich beschränken wir uns nur auf einige Bemerkungen. Will man anstatt der Annahme B das Huygenssche Prinzip einführen, so muß natürlich auch die Annahme C durch eine neue Hypothese ersetzt werden.

Als gleichwertig mit der Annahme C kann hier folgende Annahme C′ eingeführt werden:

Annahme C'. Die Form und die Orientierung im Raume der Elementarwellenflächen, welche in Punkten der Oberfläche des Spiegels entstehen und die reflektierte Welle bestimmen, sind derjenigen der einfallenden Wellenfläche gleich.

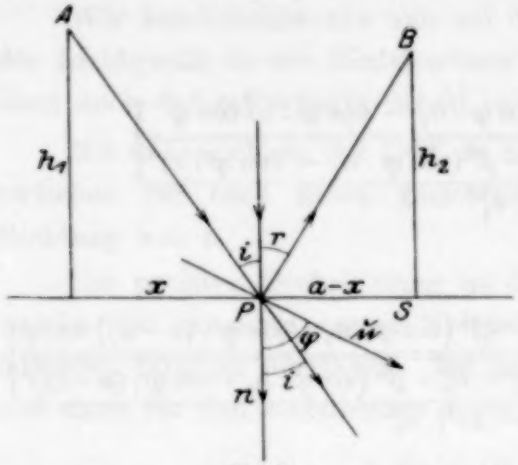


Fig. 3.

Bei Ritzschen Kugelwellen sind also die Elementarwellenflächen nach der Reflexion selbst Kugeln, deren Mittelpunkte sämtlich in bezug auf die Spiegelpunkte, wo die einzelnen Wellen entstehen, in der u-Richtung verschoben sind.

Bei ebenen Wellen muß natürlich die Strahlungsrichtung mittels einer auf dem in § 2 erwähnten Theorem beruhenden Konstruktion bestimmt werden. Diese Richtung ist nämlich direkt durch die Richtung der Geraden, die den Punkt O (siehe Fig. 1), wo die Welle entstanden ist, mit einem Punkte P der betrachteten Welle verbindet, gegeben.

Diese Bemerkungen mögen genügen, dem Leser die Ermittlung der Formel (2) auf geometrischem Wege zu erleichtern. Eine solche Anwendung des Huygensschen Prinzips liefert wohl die beste Kontrolle der vorstehenden Rechnungen.

Diskussion über die Wahl der eingeführten Hypothesen.

Der Versuch von Majorana.

4. Wir kommen nun zu dem Problem der Rechtfertigung unserer Wahl der Annahmen A, B und C.

Die erste dieser Annahmen bildet den Gegenstand der vorstehenden Untersuchung [1]) und unterliegt als solche keiner Modifikation. Die Wahl der anderen ist a priori willkürlich und kann ersichtlich nur in der Gesamtheit von bekannten Versuchsergebnissen ihre Rechtfertigung finden.

Nun glauben wir, daß die allgemeinsten Prinzipien der Wellenoptik, die Prinzipien von Fermat und von Huygens, auch in der ballistischen Theorie aufrecht erhalten werden müssen.

---

[1]) Eine andere Form der Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Bewegung der Lichtquelle ist dadurch ausgeschlossen, daß sie mit der Invarianz gegen eine Galileische Transformation nicht im Einklang stehen kann und keine einfache Erklärung des Michelson-Versuchs erlaubt.

Wenn heute der Zweifel in die allgemeine Gültigkeit der Wellenoptik, insbesondere für Vorgänge der Lichtemission und Absorption, gerechtfertigt ist, so scheint uns doch die Gesamtheit optischer Versuche über die Lichtausbreitung kaum eine vom wellentheoretischen abweichende Deutung zu gestatten. D. h. wenn auch z. B. die extreme Lichtquantentheorie sich in Zukunft bewähren sollte, so würden dadurch die beiden Prinzipien ihre Hauptrolle für die Erledigung der Strahlenwege nicht verlieren müssen. Nur die physikalische Deutung dieser Prinzipien wird verschieden ausfallen. Formal aber, als mathematisches Hilfsmittel, können sie wohl in jeder Theorie Platz finden. Man beachte auch, daß der wahre Inhalt dieser Prinzipien nur durch die Festsetzung von anderen Annahmen über die Form der Elementarwellen oder über die Lichtgeschwindigkeit präzisiert wird. Allerdings ohne diese Prinzipien wäre jede theoretische Untersuchung der Lichtfortpflanzung sehr erschwert. Daher wollen wir die Frage nach der Möglichkeit, eine ballistische Theorie zu konstruieren, die die Gültigkeit der beiden Prinzipien leugnet, offen lassen.

Es gibt noch einen anderen allgemeinen Gesichtspunkt, der als Grundlage der ballistischen Theorie angesehen werden darf: es ist das Prinzip der Invarianz aller optischen Erscheinungen gegen eine gleichförmige Translation des inertialen Bezugssystems.

Dieses Prinzip bildet den Ausgangspunkt nicht nur der Einsteinschen Relativitätstheorie, sondern auch sämtlicher Betrachtungen von Ritz, und ist bekanntlich bisher durch alle Versuche bestätigt worden. Nur der Millersche Versuch [1]) auf dem Mount Wilson hat die fast allgemeine Überzeugung in die Gültigkeit dieses Prinzips erschüttert. Wird das Millersche Versuchsergebnis nicht als lokalen Ursprungs gefunden und durch andere Versuche bestätigt, so wird zusammen mit der Relativitätstheorie und der Lorentzschen Elektrodynamik auch die ballistische Theorie überholt. Kürzlich hat aber Tomaschek [2]) den Trouton und Nobleschen Versuch in einer Höhe von 3457 m wiederholt und keine Spur eines Ätherwindes gefunden.

In dieser Hinsicht müssen wir freimütig die Ergebnisse neuer Versuche abwarten, und wegen der Isoliertheit des Millerschen Befundes ihn im folgenden ganz außer Betracht lassen. (Ein Versuch, das Ergebnis von Miller vom Standpunkt der ballistischen Hypothese zu erklären, wäre ja aussichtslos.)

---

[1]) Proc. Nat. Ac. Washington **11**, 314, 1925; Science 1. Mai 1926.

[2]) Ann. d. Phys. **78**, 743, 1925; **80**, 509, 1926.

5. Die Berechtigung der Wahl der Annahme C erfordert eine nähere Analyse.

Über die Geschwindigkeit im reflektierten Strahle sind schon verschiedene Hypothesen vorgeschlagen worden. So nehmen J. J. Thomson und Stewart[1]) an, daß diese Geschwindigkeit durch die Bewegung des Spiegelbildes der Lichtquelle, gemäß dem Ritzschen Gesetz, bestimmt. d. h. durch die Ritzsche Formel (1) gegeben ist, wenn u durch die Geschwindigkeit des Bildes der Lichtquelle ersetzt wird.

Nach Tolman[2]) soll die in Rede stehende Geschwindigkeit nur von dem Bewegungszustand des Spiegels abhängen und dabei die Ritzsche Formel (1) gültig sein. D. h. es muß nach Tolman u durch die Geschwindigkeit des Spiegels in der Ritzschen Formel ersetzt werden.

Wir werden aber zeigen, daß die einzige erfahrungsgemäße und theoretisch begründete Hypothese wohl die Annahme ist, daß das Ritzsche Gesetz (1) unverändert auch für den reflektierten Strahl gilt [Hypothese von Ritz][3]).

Zu diesem Zwecke können wir nur den wichtigen Versuch von Majorana[4]) über die Messung des Dopplereffekts einer irdischen Lichtquelle mittels eines Interferometers benutzen. Sämtliche Versuche über die Reflexion an bewegten Spiegeln erlauben keinen einwandfreien Schluß über die Geschwindigkeit des reflektierten Strahles zu ziehen. Sie alle stehen mit der Relativitätstheorie im besten Einklang, können aber auch vom Standpunkt der ballistischen Theorie leicht gedeutet werden.

Majorana benutzte als Lichtquelle eine Quecksilberlampe, die an dem Rande einer schnell rotierenden Scheibe befestigt war, und beobachtete die Verschiebung der Interferenzringe in einem Interferometer, die durch die Umkehr der Bewegungsrichtung der Lichtquelle verursacht war (Doppler-Effekt). Wie Michaux[5]) gezeigt hat, widerspricht das Ergebnis von Majorana den Hypothesen von Stewart und von Tolman, steht aber mit der Annahme C in bestem Einklang.

---

[1]) O. M. Stewart, Phys. Rev. **32**, 418, 1911.

[2]) Phys. Rev. **31**, 26, 1910.

[3]) Hierzu erlauben wir uns, die Worte von Ritz selbst zu zitieren: lorsqu' un rayon lumineux met en vibration les ions d'un corps quelconque qui, à leur tour, émettent de nouvelles ondes, les centres de ces ondes se meuvent non avec la vitesse de ce corps (comme le voulait notre hypothèse), mais avec la vitesse de la source de lumière [On verifie facilement ce théorème en suivant de près les démonstrations de M. Lorentz (Versuch e. Theorie d. elektr. u. opt. Vorgänge, Leiden 1895)]. Ritz, Ges. Werke, S. 444.

[4]) Lincei Rend. **27**, 402, 1918.

[5]) C. R. **168**, 507, 1919.

Der Beweis ist für uns so wichtig, daß wir uns mit den etwas oberflächlichen Betrachtungen von Michaux nicht begnügen können und das Problem aufs neue analysieren wollen.

Bekanntlich sind die von Majorana benutzten Interferenzringe im Michelsonschen Interferometer nichts anderes als die sogenannten Interferenzringe gleicher Neigung, und die Wirkungsweise des Apparats kann dadurch erklärt werden, daß man das ganze Interferometer durch zwei planparallele Spiegel ersetzt denkt und auf diese die Theorie der Interferenz an planparallelen Platten (mit kleinen Modifikationen) anwendet. (Majorana beobachtete ja gerade die Ringe gleicher Neigung, nicht die Streifen gleicher Dicke.)

Der Gangunterschied zwischen den interferierenden Strahlen hängt bekanntlich von dem Umstand ab, daß einer von diesen Strahlen an dem nächststehenden Spiegel reflektiert wird, während der andere noch zweimal den Weg zwischen den beiden Spiegeln durchlaufen muß.

Majorana beobachtete eine Verschiebung von Interferenzringen um den Betrag von $\frac{2d}{\lambda} \cdot \frac{u}{c}$ des Streifenabstands [wo d der Abstand zwischen den beiden im Schema parallelen Spiegeln bedeutet][1]).

Das Ergebnis steht mit dem Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit (Relativitätstheorie) im Einklang. Eine Erklärung vom Standpunkt der ballistischen Theorie ist auch möglich, erfordert aber eine nähere Analyse der Bildungsweise der Interferenzstreifen. Diese Analyse wird uns zeigen, daß das Ergebnis von Majorana nur dann gemäß der Hypothese von Ritz gedeutet werden kann, wenn man für den reflektierten Strahl die Hypothese C einführt. Da aber die Präzision der Messungen nur einen Effekt erster Ordnung festzustellen erlaubt, so ist natürlich diese Folgerung nur für Glieder erster Ordnung gültig.

Fassen wir zunächst den einfachen Fall der senkrechten Inzidenz und gleichförmigen Bewegung der Lichtquelle in der Richtung der Spiegelnormalen ins Auge, so ist nach der ballistischen Hypothese bekanntlich die Geschwindigkeit v_1 des einfallenden Strahles in bezug auf

---

[1]) Dieser Betrag entspricht der Transformation von dem Falle einer ruhenden Lichtquelle in den Fall einer bewegten (mit der Relativgeschwindigkeit u). In Wirklichkeit hat Majorana die Bewegungsrichtung der Lichtquelle umgekehrt (was einer Veränderung der Geschwindigkeit von u in $-u$ entspricht) und also den doppelten Betrag der Verschiebung beobachtet $\left(\text{d. h. } \frac{4d}{\lambda}\frac{u}{c}\right)$. Der Einfachheit halber betrachten wir die erste Transformation.

den Spiegel gleich $c + u$, die Frequenz ν_1, die ein gegen den Spiegel ruhender Beobachter wahrnimmt, gleich $\nu(1 + \beta)$, während die Wellenlänge $\lambda_1 = \lambda$ ist, d. h. gleich der Wellenlänge λ, die man im Falle der ruhenden Lichtquelle hat. Also ändert sich die Frequenz nach dem Prinzip von Doppler, wie in der gewöhnlichen Theorie, während die Wellenlänge keine Änderung erfährt.

Im reflektierten Strahle ist die Frequenz ν_2 für einen in bezug auf den Spiegel ruhenden Beobachter notwendigerweise der Frequenz ν_1 gleich.

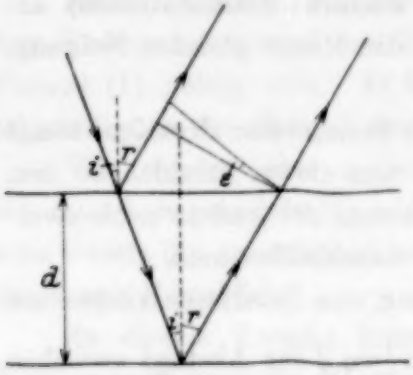


Fig. 4.

Für die Geschwindigkeit v_2 (in bezug auf den Spiegel) geben die obenerwähnten Hypothesen die Werte $c + u$ nach Stewart, c nach Tolman und $c - u$ nach Ritz.

Nun ist die Wellenlänge λ_2 im reflektierten Strahle mit v_2 verknüpft durch die Formel $v_2 = \nu_2 \cdot \lambda_2$. Zur Ermittlung von v_2 genügt also λ_2 auf experimentellem Wege zu bestimmen.

Die von Majorana beobachtete Verschiebung der Streifen ist auf die Variation des Gangunterschieds um $\frac{2d}{\lambda} \cdot \frac{u}{c}$ Wellenlängen zurückzuführen. Im einfallenden Strahle kann aber nach obigem keine Veränderung der Wegdifferenz entstehen, da die Bewegung der Lichtquelle die Wellenlänge unverändert läßt.

Der ganze Gangunterschied muß also in dem reflektierten Strahle entstehen. Folglich muß die Wellenlänge λ_2 des reflektierten Lichtes folgender Bedingung genügen:

$$\frac{d}{\lambda_2} - \frac{d}{\lambda} = \frac{2d}{\lambda} \cdot \beta,$$

$$\lambda_2 = \lambda(1 - 2\beta). \qquad (3)$$

(Wir beschränken uns auf Glieder erster Ordnung in β.)

Die Interferenzringe gleicher Neigung entstehen aber unter schiefer (quasi-senkrechter) Inzidenz. Will man sich daher überzeugen, daß der Wert (3) der einzig zulässige ist, so muß man auch diesen Fall analysieren und dabei berücksichtigen, daß 1. der Reflexionswinkel r im allgemeinen von dem Einfallswinkel i verschieden sein kann (doch wollen wir annehmen, daß die Differenz $r - i$ höchstens von der Größenordnung von β ist); 2. daß die Wellenfläche nicht auf dem Lichtstrahl senkrecht

zu stehen braucht (doch wird der Winkel zwischen der Flächennormale und dem Strahle höchstens von der Größenordnung von β sein).

Im folgenden beziehen wir uns auf die Fig. 4.

Wir setzen:
$$r - i = k\beta$$
$$\varepsilon = m\beta$$
$$\lambda_2 = \lambda(1 - a\beta).$$

wo k, m, a drei zunächst unbestimmte Koeffizienten sind, deren Werte wir als klein gegen $\frac{1}{\beta}$ und $\frac{1}{r}$ annehmen. Wir betrachten auch i und r als kleine Winkel, da sie in Wirklichkeit für die beobachtbaren Interferenzringe höchstens von der Größenordnung von 0,01 sind (fast senkrechte Inzidenz).

Nach der gewöhnlichen Theorie des Doppler-Effekts ist
$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda(1 - \beta),$$
und die zugehörige Variation des Gangunterschieds, in Wellenlängen gemessen, gleich:
$$\frac{2d\cos r}{\lambda} - \frac{2d\cos r}{\lambda(1-\beta)} = -\frac{2d\cos r}{\lambda}\beta. \qquad (4)$$

In unserem Falle ergibt sich leicht aus der Fig. 4 für die Variation des Gangunterschieds in einer gegebenen Richtung r der Ausdruck:
$$\frac{2d\cos r}{\lambda} - \frac{d}{\lambda\cos i} - \frac{d}{\lambda(1-a\beta)}\left[\frac{1}{\cos r} - (\operatorname{tg} i + \operatorname{tg} r)\sin r\right]$$
$$+ \frac{d}{\lambda}(\operatorname{tg} i + \operatorname{tg} r)\cos r \,.\, k\beta = -\frac{d}{\lambda}[a\cos r\,\beta + \text{Glieder höherer Ordnung}], \qquad (5)$$

wo die nicht hingeschriebenen Glieder Produkte von β und r oder höhere Potenzen von β enthalten (sie sind also wenigstens hundertmal kleiner als die in Rechnung gezogenen und können vernachlässigt werden, da die Messungen von Majorana mit einem Beobachtungsfehler von 0,05 des Streifenabstands behaftet sind).

Der Vergleich von (4) und (5) liefert
$$a = 2,$$
also ergibt sich, wie oben für senkrechte Inzidenz, für kleine Winkeln i und r:
$$\lambda_2 = \lambda(1 - 2\beta),$$
$$v_2 = v_2\lambda_2 = v\lambda(1+\beta)(1-2\beta) \cong c - u.$$

Folglich sind, dank dem Majoranaschen Versuch, alle Werte für λ_2, die sich von dem obigen um Glieder erster Ordnung in β unterscheiden, ausgeschlossen. Dieser Wert ist nun gerade mit

der Annahme C verträglich, nicht aber mit den Hypothesen von Tolman und Stewart[1]). Die Verallgemeinerung dieses Ergebnisses auf den Fall schiefer Inzidenz, führt aber natürlicherweise zu der Annahme C.

6. Wir zeigen jetzt, daß allgemeine Gründe uns zwingen, die Annahme C als in aller Strenge gültig anzusehen.

In der Tat genügt es anzunehmen, daß es wenigstens ein Bezugssystem gibt, in dem das von einer im System ruhenden Lichtquelle ausgesandte Licht sich im Vakuum mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, die nach einer beliebigen Zahl von Reflexionen und Brechungen konstant bleibt, und insbesondere bei der Reflexion an einem bewegten Spiegel keine Veränderung erleidet. Eine solche Hypothese kann ersichtlich mit den Äthervorstellungen verbunden sein. Übrigens ist sie allen optischen Theorien gemeinsam. Aus dieser Annahme und aus dem Prinzip der Invarianz gegen eine Translation folgt aber unmittelbar die Gültigkeit unserer Annahme C. Man hat zu diesem Zwecke nur ein Bewegungssystem zu betrachten, in dem der Spiegel ruht.

Ist z. B. $-u$ die Geschwindigkeit des Spiegels gegen die „in bezug auf den Äther ruhende" Lichtquelle, so wird ersichtlich die Lichtgeschwindigkeit in bezug auf den Spiegel im einfallenden und im reflektierten Strahle $i + u$ sein, wo i die in bezug auf die Lichtquelle oder auf den Äther gemessene Lichtgeschwindigkeit ist. Das gibt im Falle senkrechter Inzidenz und Bewegung in der Richtung der Spiegelnormale für die Geschwindigkeit des reflektierten Strahles in bezug auf den Spiegel den Wert $c - u$ [man setze $\alpha = \pi$ in (1′)].

Dank dem Invarianzprinzip überträgt sich diese Folgerung auf alle berechtigten Bezugssysteme.

Auch die Erweiterung der ballistischen Optik, die von Poli vorgeschlagen ist, und mit allen Versuchen im Einklang steht, führt zu der Hypothese C. Wir erlauben uns, an die Idee von Poli an dieser Stelle zu erinnern und ihr eine vektorielle Form zu geben, die dem Invarianzprinzip in aller Strenge[2]) genügt. Im engen Anschluß an Poli können wir annehmen, daß

---

[1]) Besonders einfach ist der Schluß bezüglich der Hypothese von Stewart, die beim ersten Anblick als die zuverlässigste erscheint. Es leuchtet nämlich ein, daß nach dieser Hypothese die Bewegung der Lichtquelle keine Veränderung des Gangunterschiedes im Interferometer verursachen kann, da weder im einfallenden noch im reflektierten Strahle eine Variation der Wellenlänge entsteht.

[2]) Poli (a. a. O) berücksichtigt nur die Glieder erster Ordnung in β. Seine Formeln genügen dem Invarianzprinzip nicht, wenn man Glieder höherer Ordnung in Rechnung stellt.

1. die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum in allen Fällen, d. h. auch nach einer beliebigen Zahl von Reflexionen und Brechungen, gleich $i + u$ ist;

2. die Lichtgeschwindigkeit in einem brechenden Medium, welches sich mit der Geschwindigkeit w bewegt, gleich

$$\frac{i}{n} + \frac{u}{n^2} + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) w$$

ist. Es leuchtet dann ein, daß

a) man für ruhende Lichtquellen ($u = 0$) die Formeln der Fresnelschen Wellenoptik erhält;

b) die beiden Annahmen dem Prinzip der Invarianz gegen eine Galileitransformation Genüge leisten;

c) für bewegte Lichtquellen ergeben sich Formeln, die in erster Ordnung mit denjenigen der Relativitätstheorie oder der Fresnelschen Wellenoptik übereinstimmen (siehe hierzu den Beweis von Poli, a. a. O.).

Unsere obigen Annahmen A und C sind nur spezielle Fälle dieser Hypothesen.

Wir glauben, daß eine eventuelle weitere Entwicklung der ballistischen Theorie kaum einen anderen, von dem vorgeschlagenen verschiedenen Weg verfolgen kann.

Die Annahme C erscheint wohl als die einzig plausible.

Nebenbei bemerken wir noch, daß die obigen Betrachtungen uns ein neues indirektes Mittel liefern, unsere Formel (2) zu kontrollieren. In der Fresnelschen Wellentheorie ist nämlich das Problem der Reflexion an einem bewegten Spiegel schon mehrfach behandelt worden. Das Reflexionsgesetz für einen Beobachter, der sich mit dem Spiegel bewegt, ist von Valle in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) aufgestellt. Er gelangt dabei zu derselben Formel (2).

Hieraus schließt man, daß die in § 3 entwickelte Theorie (die dem Prinzip der Invarianz gegen eine Galileitransformation Genüge leistet) im Falle einer ruhenden Lichtquelle Ergebnisse liefert, die mit denjenigen der klassischen Äthertheorie (für Lichtquellen, die gegen Äther ruhen) übereinstimmen. In der Tat betrachtet Valle den Fall, daß die Lichtquelle selbst sich mit dem Beobachter und dem Spiegel bewege. Diese Bewegung der Lichtquelle kann aber vom Standpunkt der Äthertheorie keinen Einfluß auf das Reflexionsgesetz haben, da die Form der Wellenflächen von einer solchen Bewegung unabhängig ist. Wir können also

[1]) Cim. (N. S.) **2**, 201, 1925.

die Theorie von Valle direkt auf den Fall übertragen, daß die Lichtquelle in bezug auf den Äther ruht. Und nach dem Prinzip der Invarianz optischer Erscheinungen gegen eine gleichförmige Translation müssen die Valleschen und unsere Ergebnisse übereinstimmen.

Wir können jetzt diese Diskussion der Hypothesen B und C folgendermaßen zusammenfassen: der Versuch von Majorana einerseits und allgemeinste theoretische Gründe andererseits fordern die Annahmen B und C als unentbehrlich für eine ballistische Theorie der Reflexion zu betrachten.

Diese Hypothesen führen aber zu der Formel (2), die eine experimentelle Prüfung gestattet.

7. Wir wollen jetzt noch zeigen, daß sowohl vom Standpunkt der Relativitätstheorie als vom Standpunkt der Fresnel-Lorentzschen Ätherheorie der Einfluß der Bewegung der Lichtquelle auf die Reflexion an einem in bezug auf den Beobachter oder auf den Äther ruhenden Spiegel immer Null sein muß [1]).

Es ist in der Tat bekannt, daß in der Relativitätstheorie eine, in einem berechtigten System als eben vorausgesetzte, elektromagnetische Welle durch eine Lorentztransformation in eine gleichfalls ebene Welle übergeführt wird, und daß in sämtlichen Inertialsystemen alle physikalischen Merkmale einer gewöhnlichen elektromagnetischen Welle erhalten bleiben und nur die Frequenz (Dopplereffekt) und die Richtung des Strahles (Aberration) sich verändern.

Wird also die einfallende Welle auf das System bezogen, in welchem der Spiegel ruht, so kann sie sich nicht von derjenigen unterscheiden, welche eine in bezug auf dasselbe System ruhende Lichtquelle von gleicher Frequenz auszusenden vermag. Für einen in bezug auf den Spiegel ruhenden Beobachter behalten aber auch die elektrodynamischen Gesetze ihre Form unverändert bei, folglich muß auch das Reflexionsgesetz in unveränderter Form ($i = r$) gelten.

Vom Standpunkt der Fresnel-Lorentzschen Ätherheorie können wir den Lichtweg bei Anwendung des Fermatschen Prinzips ermitteln. Wir beziehen uns wieder auf die Fig. 3. Ist A gegen den Äther in Bewegung begriffen (während der Spiegel gegen den Äther ruht), so wird die Geschwindigkeit des Lichtes im Äther dadurch nicht verändert; sie bleibt für alle Richtungen und auch nach der Reflexion der Konstante c gleich. Daraus folgt $i = r$.

---

[1]) Da es sich hier um einen Effekt relativer Bewegung der Lichtquelle in bezug auf den Beobachter handelt, so ist diese wohlbekannte Tatsache durchaus nicht selbstverständlich.

Der Reflexionsversuch.

8. Die Versuchsanordnung war der in unserer ersten Arbeit beschriebenen ähnlich (siehe Fig. 5).

Als Lichtquelle diente ein 0,1 mm breiter Spalt K auf der Kathode einer zylindrischen Kanalstrahlenröhre von 1 cm Durchmesser und 30 cm Länge. Die Röhre war mit trockenem Wasserstoff (den wir mit einem Kippschen Apparat hergestellt und dann gereinigt haben) gefüllt und mit einem großen Induktor betrieben. Eine Gleichrichtungsvorrichtung (mit Kenotron) erlaubte einen pulsierenden Strom zu benutzen. Die Entladungsspannung wurde durch die parallel eingeschaltete Funkenstrecke (zwischen Kugeln von 1 cm Durchmesser) gemessen. Die Beobachtungen wurden mit Potentialdifferenzen von 5 bis 30 kV ausgeführt (auch kleinere Spannungen wurden benutzt, aber nicht gemessen). Höhere Spannungen konnten wegen der zu schwachen Intensität der Kanalstrahlen nicht ausgenutzt werden.

Unsere erste Aufgabe war, die Abhängigkeit der Lichtemission von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (d. h. die Energieverteilung im Geschwindigkeitsspektrum) zu untersuchen. Dazu diente der Dopplereffekt. Wir beschränkten uns auf eine subjektive Beobachtung, da auch die Beobachtung der Ablenkung des reflektierten Strahles im Reflexionsversuch auf subjektivem Wege erfolgte.

Ersichtlich konnten nur die Kanalstrahlenpartikeln, welche eine merkliche „bewegte" Intensität im Dopplereffekt aufweisen, in dem Reflexionsversuch ein abgelenktes „außerordentliches" Bild des Spaltes von genügender Intensität geben.

Zur Beobachtung diente ein großes Spektroskop mit sechs Prismen von Rutherford und ein Hilgersches Spektrometer. Zunächst wurde danach gestrebt, ein reines Wasserstoffspektrum zu erhalten. Dann gelang es bei longitudinaler Beobachtung den Dopplerstreifen bei Serienlinien ganz deutlich zu beobachten. Dieser erschien breit und verwaschen. (Zur Kontrolle wurden auch transversale Beobachtungen angestellt.) Die Größe der maximalen noch gut beobachtbaren Verschiebung änderte sich sehr wenig mit der Spannung. Das Spektrometer von Hilger erlaubte eine grobe Messung dieser Verschiebung. Sie war für die Linie H_β bei Spannungen von 10 bis 15 kV (die wir in den meisten Fällen benutzt haben) etwas größer als 10 Å. Wir wollen diesen Wert für die Berechnung des zu erwartenden Effekts in dem Reflexionsversuch zugrunde

legen. Sicher ist diese Abschätzung nicht zu hoch gewählt. Man bekommt hieraus für β den Wert:

$$\beta = \frac{10}{4861} \cong 0{,}002,$$

also

$$u = 6 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Die Anordnung des Reflexionsversuchs ist schematisch in Fig. 5 abgebildet. Das von dem Spalte K ausgehende Licht fällt nach vier Reflexionen auf einen sphärischen Konkavspiegel S, und das Spaltbild wird

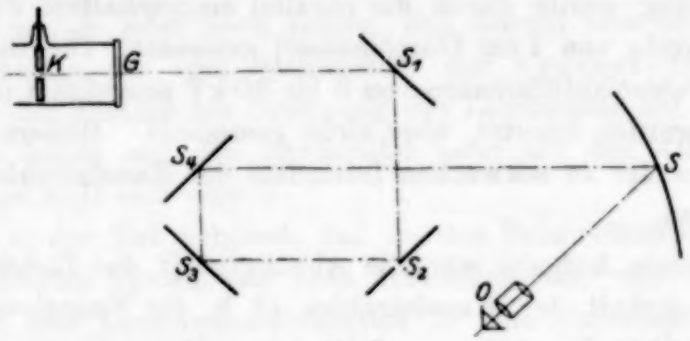


Fig. 5.

mittels eines Okulars beobachtet. Alle ebenen Spiegel S_i, wie auch der sphärische, waren auf der Vorderseite sorgfältig versilbert. Die Abbildung war nach diesen Reflexionen noch recht gut.

Die Vergrößerung des Systems sphärischer Spiegel-Okulare wurde besonders gemessen und gleich 180 gefunden. Nimmt man also an, daß unser Auge noch einen Winkel von 40″ auflösen kann, so ergibt sich, daß die obige Anordnung noch einen Winkel von $\frac{40''}{180} = 0{,}22''$ festzustellen vermag.

Die in Fig. 5 angedeutete Anordnung der Spiegel ist so gewählt, daß die auf Grund der Beziehung (2) zu erwartenden Effekte sich addieren. So ist nach (2) für die erste und dritte Spiegelung der Reflexionswinkel größer als der Einfallswinkel, während für die zweite und vierte $r < i$ sein muß.

Für die erste Inzidenz ist $\varphi = i = \frac{\pi}{4}$, also nach (2):

$$r - i = \frac{1}{2}\beta^2.$$

Nach den vier in Fig. 5 angedeuteten Reflexionen muß der Effekt viermal so groß ausfallen. (Das ergibt sich aus einer einfachen Rechnung.)

Es wird also mit dem obigen Werte von β:

$$r - i = 2\beta^2 = 8 \cdot 10^{-6} \; (= 1{,}6'').$$

Dieser Winkel ist ungefähr siebenmal größer als der, der noch gerade aufgelöst werden konnte.

Die letzte Reflexion auf dem sphärischen Spiegel konnte nur den Effekt vergrößern, wie leicht zu ersehen ist. (Wenigstens mußte sie gemäß der Formel (2) zu einer größeren sphärischen Aberration Anlaß geben.)

Nun wurden folgende Beobachtungen angestellt. Der Spalt wurde mit gewöhnlichem Lichte belichtet und man erhielt ein deutliches Bild von ihm. Dann wurden Kanalstrahlen unter den verschiedensten Spannungen und Drucken erzeugt und darauf geachtet, daß kein zweites Spaltbild oder eine Verbreiterung und Verwaschenheit des Randes des Spaltbildes zu beobachten war. Zahlreiche Beobachtungen wurden unter den Bedingungen, die dem bestbeobachtbaren Dopplereffekt entsprachen, angestellt. Man konnte indessen keine Spur einer solchen Erscheinung beobachten, wie man auch die Spannung veränderte. Auch keine Verschiebung des Spaltbildes gegen das Fadenkreuz oder gegen das mit gewöhnlicher Beleuchtung hergestellte Bild konnte nachgewiesen werden.

9. Gegen die von uns benutzte Versuchsanordnung kann man folgende Einwände erheben: 1. Wir wissen nicht, nach welchen Gesetzen die Brechung der Ritzschen Wellen erfolgt; es ist uns folglich nichts bekannt über die Lage des zugehörigen, vom Okular und von dem Auge gelieferten Spaltbildes. 2. Das Licht geht vor der ersten Reflexion durch die ruhende planparallele Glasplatte G, was zu der Vermutung Anlaß geben kann, daß dadurch die Lichtgeschwindigkeit wieder von dem Werte $c + u$ auf den normalen Wert c reduziert werde. Dann konnten ersichtlich die darauffolgenden Reflexionen überhaupt keinen Einfluß mehr haben.

Zum ersten Einwand können wir folgendes bemerken: es ist äußerst unwahrscheinlich, daß die von einer bewegten Lichtquelle emittierten Strahlen, welche im allgemeinen einen von dem gewöhnlichen abweichenden Weg verfolgen (Effekt zweiter Ordnnng), beim Durchgang des nach Belieben gewählten Okulars und des Augensystems, die Eigenschaft erhalten, den leuchtenden Spalt genau an derselben Stelle abzubilden, wie im Falle der Ruhe.

Man wolle die Differenz beachten, welche zwischen meinem Versuch und dem Starkschen besteht, in dem es sich bei letzterem um einen

Effekt erster Ordnung handelt. In der ersten Ordnung ist dadurch ein positiver Erfolg ausgeschlossen, daß die Lichtwege stets und überall zusammenfallen. In der zweiten Ordnung sind im Gegenteil, wie wir wissen, diese Lichtwege schon bei der Reflexion verschieden.

Der zweite Einwand ist kaum haltbar. Wenn die Lichtgeschwindigkeit in der Glasplatte die erwähnte Veränderung erleiden könnte, so dürfte sie eine leicht nachweisbare Abweichung der ersten Ordnung von dem Brechungsgesetz ergeben, wie aus dem Fermatschen Prinzip ohne Schwierigkeit zu entnehmen ist. Eine Beobachtung unter schiefer Inzidenz hat aber keine Spur einer solchen Abweichung gezeigt.

Schluß.

10. Das Ergebnis unseres Reflexionsversuchs widerlegt die in § 3 dargestellte ballistische Theorie der Reflexion. Wir folgern daraus auf Grund der vorliegenden Untersuchung, daß jede „ballistische" Optik der bewegten Körper auf die Anwendung der Prinzipien von Huygens und von Fermat verzichten soll. Auch das Prinzip der Invarianz gegen eine gleichförmige Translation kann in einer solchen Theorie nicht erhalten werden. Diese Umstände allein machen eine eventuelle zukünftige Entwicklung der Idee von Ritz äußerst unwahrscheinlich.

Unser Schluß über die Widerlegung der Ritzschen Theorie wird aber außerordentlich verstärkt durch die Argumente, die uns die Doppelsternbeobachtungen gegen die ballistische Hypothese liefern (siehe die Einleitung). Von diesen beiden Standpunkten aus erscheint die Annahme von Ritz mit den Versuchsergebnissen unvereinbar.

Herrn Prof. A. Pochettino bin ich für die liebenswürdige Überlassung aller Mittel seines Laboratoriums und für sein beständiges Interesse an dieser Arbeit zum Danke verpflichtet.

Turin, Physikalisches Institut (Universität), 20. Oktober 1926.

Zur Wellenmechanik des Stoßvorganges.

Von **E. Fermi** in Florenz.

(Eingegangen am 23. Oktober 1926.)

In dieser Arbeit wird die Theorie des Stoßes zwischen einem Massenpunkt und einem Rotator entwickelt. Diese Theorie läßt sich in einfacher Weise auf die optische Theorie der Diffraktion eines linearen Gitters zurückführen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat M. Born[1]) die Grundlagen der Anwendung der Schrödingerschen Wellenmechanik[2]) auf den Stoßvorgang entwickelt. In der vorliegenden Arbeit möchte ich ein besonders einfaches Stoßbeispiel darstellen, welches, wie mir scheint, etwas zur klaren Übersicht der Verhältnisse bei dem Stoße dienen kann.

Wir werden nämlich den Zusammenstoß zwischen einem Massenpunkt und einem Rotator mit raumfester Achse untersuchen.

Um uns einer anschaulichen dreidimensionalen Vorstellung bedienen zu können, werden wir annehmen, daß der stoßende Punkt sich in einer Ebene bewegen kann. Die Verallgemeinerung unserer Betrachtungen auf den Fall eines freien Punktes wird aber ohne weiteres einleuchten.

Seien also x und y die kartesischen Koordinaten des Punktes (wir wählen den Koordinatenursprung in der Nähe des Rotators) und φ das Azimut des Rotators. Wir fassen Punkt und Rotator zu einem einzigen System (mit drei Freiheitsgraden) zusammen. Als allgemeine Koordinaten für dieses System wählen wir

$$\xi = \sqrt{m}\, x, \qquad \eta = \sqrt{m}\, y, \qquad \zeta = \sqrt{J}\, \varphi,$$

wo m die Masse des Punktes, J das Trägheitsmoment des Rotators darstellt. Dadurch hat man den Vorteil, daß man als Linienelement im Konfigurationsraum $ds^2 = d\xi^2 + d\eta^2 d\zeta^2$ nehmen kann, so daß die Metrik im Konfigurationsraum die gewöhnliche kartesische Metrik wird. Die Schrödingersche Wellengleichung lautet dann

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\,\psi = 0. \tag{1}$$

Die potentielle Energie V besteht bloß aus der Wechselwirkungsenergie von dem Punkt und dem Rotator und verschwindet, wenn der Punkt vom Retator weit entfernt ist; d. h. V hat einen von Null verschiedenen

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489; **80**, 437; **81**, 109, 1926; vgl. ferner L. de Broglie, Thèse Paris 1925.

Wert nur in der Umgebung der ζ-Achse; weiter hängt offenbar die Wechselwirkungsenergie periodisch mit der Periode 2π vom Winkel φ ab, d. h. V hängt periodisch mit Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ ab. Als Grenzbedingung für ψ in unserem Falle muß man ebenfalls, nach Schrödinger, annehmen, daß ψ periodisch mit der Periode 2π von φ, d. h. also periodisch mit der Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ abhängt.

Um die Lösung von (1) übersehen zu können, denken wir an die optische Analogie zur Wellengleichung (1). In den von der ζ-Achse entfernten Gebieten, wo V verschwindet, ist (1) die Wellengleichung in einem optisch-homogenen Medium; in der Umgebung der ζ-Achse hat das Medium eine Anomalie des Brechungsindex, welche periodisch von ζ abhängt. Optisch ist dies aber nichts weiter als ein lineares Gitter mit der Periode $2\pi\sqrt{J}$. Fällt nun eine ebene Welle auf unser Gitter, so hat man Beugungsstrahlen von verschiedenen Ordnungen; jede Diffraktionsordnung entspricht, wie wir sehen werden, einem verschiedenen Typus von Stoß (unalastische Stöße, elastischer Stoß, Stöße zweiter Art).

Aus der elementaren Gittertheorie entnehmen wir folgendes Ergebnis:

Sei Θ der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Wellen und der ζ-Achse; die Richtungen der Beugungsstrahlen n-ter Ordnung bilden alle denselben Winkel Θ_n mit der ζ-Achse; und zwar hat man

$$2\pi\sqrt{J}(\cos\Theta_n - \cos\Theta) = n\lambda. \tag{2}$$

Wir wollen zuerst annehmen, daß die Wechselwirkungsenergie verschwindet, d. h. wir beschränken uns auf die von der ζ-Achse entfernten Gebiete. Für diesen Fall setzen wir ψ als Produkt einer Funktion $\psi_1(\xi, \eta)$ und einer Funktion $\psi_2(\zeta)$ an. Gleichung (1) spaltet sich dann in die beiden

$$\frac{\partial^2\psi_1}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\psi_2}{\partial\eta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}E_1\psi_1 = 0, \tag{3}$$

$$\frac{d^2\psi_2}{d\zeta^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}E_2\psi_2 = 0, \tag{4}$$

wo E_1 und E_2 Konstanten darstellen, deren Summe $E_1 + E_2 = E$. Für diesen Fall, da keine Wechselwirkung besteht, kann man E_1 als Energie des Punktes, E_2 als Energie des Rotators ansetzen. Gleichung (4) besitzt die Lösungen

$$\psi_2 = e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2}\,\zeta} \tag{5}$$

Da ferner ψ_2 periodisch mit Periode $2\pi\sqrt{J}$ von ζ abhängen muß, hat man die Bedingung $\frac{1}{h}\sqrt{2E_2}\,2\pi\sqrt{J} = k =$ ganze Zahl, d. h.

$$E_2 = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 J} \qquad \text{(Quantelung des Rotators).} \tag{6}$$

Damit (3) eine überall endliche Lösung besitzt, muß ferner $E_1 > 0$ sein (kinetische Energie des Punktes positiv!), und dann besitzt (3) folgende Lösung

$$\psi_1 = e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1}(\xi\cos\chi + \eta\sin\chi)} \qquad (\chi = \text{konstanter Winkel}). \tag{7}$$

Man hat also folgende Lösung für Gleichung (1), ohne Wechselwirkung:

$$\psi = \psi_1(\xi,\eta)\,\psi_2(\zeta) = e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1}(\xi\cos\chi+\eta\sin\chi)\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2}\zeta}$$
$$= e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2(E_1+E_2)}\{\xi\cos\chi\sin\Theta+\eta\sin\chi\sin\Theta+\zeta\cos\Theta\}}, \tag{8}$$

wo

$$\cos\Theta = \frac{\sqrt{E_2}}{\sqrt{E_1+E_2}}, \qquad \sin\Theta = \frac{\sqrt{E_1}}{\sqrt{E_2+E_1}}. \tag{9}$$

Mechanisch entspricht Lösung (8), nach Born (l. c.), dem Falle, daß der Rotator sich im Quantenzustand mit der Energie E_2 befindet, und der Massenpunkt sich geradlinig mit der kinetischen Energie E_1 in einer Richtung bewegt, welche den Winkel χ mit der x-Achse bildet. Optisch ist aber Lösung (8) die Amplitude einer ebenen Welle im Konfigurationsraum mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2(E_1+E_2)}} \tag{10}$$

und den Richtungskosinus $\cos\chi\sin\Theta$, $\sin\chi\sin\Theta$, $\cos\Theta$.

Der Einfluß der Wechselwirkung V in Gleichung (1) besteht nun, wie oben bemerkt, darin, daß die ebene Welle gebeugt wird; und zwar bilden die gebeugten Strahlen mit der ζ-Achse einen der Winkel Θ_n. Die Amplitude eines gebeugten Strahles ist also proportional zu [man betrachte (2), (6), (9), (10)]:

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\{\xi\cos\chi^*\sin\Theta_n+\eta\sin\chi^*\sin\Theta_n+\zeta\cos\Theta_n\}}$$
$$= e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_1^*}(\xi\cos\chi^*+\eta\sin\chi^*)}\; e^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2E_2^*}\zeta},$$

wo

$$\left.\begin{aligned} E_2^* &= \frac{1}{2}\frac{h^2}{\lambda^2}\cos^2\Theta_n = \frac{h^2(n+k)^2}{8\pi^2 J}, \\ E_1^* &= \frac{1}{2}\frac{h^2}{\lambda^2}\sin^2\Theta_n = E - E_2^* = E_1 - (E_2^* - E_2). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wieder mechanisch gedeutet, entspricht dies aber folgendem:

Der Rotator ist vom k-ten Quantenzustand mit der Energie E_2 in den $(n+k)$-ten mit Energie $E_2^* = \frac{h^2(n+k)^2}{8\pi^2 J}$ übergegangen. Der Massenpunkt bewegt sich in einer Richtung, die den beliebigen Winkel χ^* mit der x-Achse bildet, und seine kinetische Energie ist E_1^*, d. h. sie ist die Energie E_1, vermindert um den Betrag $E_2^* - E_2$. Dieser Prozeß ist aber nichts weiter als ein Zusammenstoß, wo der stoßende Punkt in eine beliebige Richtung „gestreut" worden ist. Weiter hat man folgende drei Fälle zu unterscheiden:

$n = 0$. Die kinetische Energie des Punktes und die Energie des Rotators sind unverändert geblieben (elastischer Zusammenstoß).

$n > 0$. Der Rotator ist nach einem Quantenzustand mit größerer Energie auf Kosten der kinetischen Energie des Punktes gesprungen (unelastischer Stoß).

$n < 0$. Der Rotator ist nach einem Zustand mit kleinerer Energie gesprungen, und die Energiedifferenz findet man als kinetische Energie des Punktes wieder (Stoß zweiter Art).

Nach Born gibt die Intensität der zerstreuten Strahlen ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Stöße der verschiedenen Arten.

Berichtigung

zu der Arbeit: Einige Bemerkungen zur Heisenbergschen Quantenmechanik [1]).

Von N. v. Raschevsky in Pittsburg, Pa.

Es ist in allen Formeln $1/\lambda$ anstatt λ zu lesen, und auch in der achten Zeile von oben auf S. 154 offenbar $\nu\lambda = c$, statt des dort stehenden $\nu = c\lambda$.

Die Formeln (1), (2) und (4) lauten also:

$$2\pi i c\left(\frac{1}{\lambda} q\right) = \frac{\partial H}{\partial p}, \qquad 2\pi i c\left(\frac{1}{\lambda} p\right) = -\frac{\partial H}{\partial q}, \tag{1}$$

$$\left(\frac{1}{\lambda} q\right)(m,n) = \frac{1}{\lambda(m,n)} q(m,n), \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} 2\pi i c\left(\frac{1}{\lambda_0} q'\right) &= 2\pi c \frac{1}{\lambda_0}\sqrt{1-q'^2}, \\ 2\pi i c\left(\frac{1}{\lambda_0} p'\right) &= 2\pi c \frac{1}{\lambda_0}\frac{q'}{\sqrt{1-q'^2}} p' - \frac{\partial H}{\partial q'}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 153—158, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Einheit vom Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombinationen.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 3. November 1926.)

Wenn man die Summenregel auf den Singulett-Triplettfall extrapoliert, findet man Intensitätsverhältnisse, die, wenn Interkombinationen fehlen und die Linien benachbart sind, durch das Experiment bestätigt werden. In diesen und auch in anderen Fällen ist die Summenregel eine Annäherung für kleine Unterschiede der Frequenzen. Wenn es Interkombinationen gibt, muß man diese bei der Anwendung der Summenregel mitzählen. Die Beziehung des Problems der erweiterten Multipletts zum Intensitätsabfall in einer Serie wird diskutiert.

§ 1. Die erweiterten Multipletts. Schon eine qualitative Beobachtung z. B. bei Hg zeigt, daß die Interkombinationsmultipletts den bekannten Summenregeln für die Intensitäten nicht folgen. Eine nähere Betrachtung lehrt, daß es angebracht ist, diese Interkombinationslinien mit den Singulett- und Triplettlinien in Zusammenhang zu bringen. Es liegt die Auffassung nahe, die Gesamtheit der Singulett-, Triplett- und Interkombinationslinien vom selben n und k als ein Multiplett zu betrachten. Für diese Auffassung kann man folgende Gründe angeben.

Es gibt bei Quecksilber Fälle, wo die Einteilung in Singulett- und Tripletterme im gewissen Sinne willkürlich ist, und die vier Terme von derselben Azimutalquantenzahl eine Einheit bilden[1]). Zwischen vier solchen Anfangszuständen und vier analogen Endzuständen gibt es 16 denkbare Übergänge, von denen fünf durch die Auswahlregel für die innere Quantenzahl verboten sind. Die elf übrigbleibenden Linien sind als ein Multiplett zu betrachten.

Bekanntlich haben frühere Messungen gezeigt, daß das Verhältnis von Multiplettlinien unabhängig von der Laufzahl in der Serie ist, und theoretische Betrachtungen haben das bestätigt. Nun zeigen unsere hierunter näher diskutierten Messungen, daß der Abfall der Intensität von Singulett- und Triplettlinien in derselben Serie der gleiche ist; daß also das Verhältnis von Singulett- und Triplettlinien von der Laufzahl unabhängig ist. Diese Übereinstimmung mit dem oben genannten Verhalten der Multiplettlinien in einer Serie liefert einen zweiten Grund, um Singulett und Triplett als ein Multiplett aufzufassen.

[1]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXII, 252, 1926.

Zur Erläuterung des Gesagten geben wir ein Schema eines solchen „erweiterten Multipletts". Die Azimutalquantenzahl des Anfangszustandes sei $k+1$, die des Endzustandes k. Am Rande sind die inneren Quanten-

$k+1$				t_1
k	i_1		t_2	t_2
$k-1$	i_2	t_4	t_5	t_6
k	s		i_3	i_4
	$k-1$	$k-2$	$k-1$	k

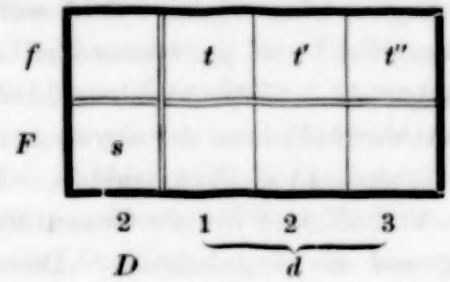
zahlen der Anfangs- bzw. Endzustände angegeben. Die Buchstaben s, t und i zeigen Singulett-, Triplett- und Interkombinationslinien an. In der bisherigen Auffassung bilden die Linien t ein Triplett. Indem wir am Rande des Triplettschemas die Singulett- und Interkombinationslinien anschreiben, bilden wir ein erweitertes Multiplett. Auch für Systeme anderer Multiplizität ist eine derartige Erweiterung notwendig.

§ 2. Anwendung der Summenregel auf erweiterte Multipletts ohne Interkombinationen. Wir betrachten vorläufig den Fall, daß die Interkombinationen fehlen. Zwar ist dann eine Trennung in Singulett und Triplett möglich, es scheint aber angemessen, sie als eine Einheit zu betrachten. An der Stelle der bekannten Intensitätsregeln für das Triplett müssen wir generalisierte Regeln für das erweiterte Multiplett aufstellen, welche die alten Regeln in sich begreifen. Derartige Erweiterungen haben eine Rolle gespielt in unserer Arbeit über die Intensitäten im Zeemaneffekt und in einer Arbeit Dorgelos[1]) über die Intensitäten der Neonlinien.

Unsere Auffassung Singulett und Triplett in ein erweitertes Multiplett zusammenzufassen, führt zur Erwartung, daß auch für das erweiterte Multiplett die Summenregel für die Intensitäten gilt. Für die experimentelle Prüfung haben wir $d-f$-Multipletts von Ca und Sr und ein $p-d$-Multiplett von He untersucht. Die zugehörigen Interkombinationen fehlen oder haben eine vernachlässigbare Intensität. Als Lichtquelle haben wir für Ca und Sr einen mit Oxyd gefüllten Bogen, für Helium ein Geisslerrohr verwendet.

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925.

Bei der angewendeten Dispersion war eine Aufspaltung der Triplett-*f*-terme von Ca und Sr nicht wahrnehmbar. Das Schema des erweiterten Multipletts vereinfacht sich daher zu:



Die Summenregel, angewendet auf die Vertikalreihen dieses Schemas, fordert für die Intensitäten s, t, t' und t'' die Beziehung

$$\frac{s}{5} = \frac{t}{3} = \frac{t'}{5} = \frac{t''}{7}, \qquad (1)$$

wo die Nenner die statistischen Gewichte der betreffenden Endzustände sind. Die Gleichung (1) liefert außer den Beziehungen, welche das Verhältnis 3 : 5 : 7 der Triplettlinien t, t' und t'' gibt, als Erweiterung der Summenregel, daß die Singulettlinie die gleiche Intensität wie die mittlere Triplettlinie, somit ein Drittel der Intensität des ganzen Tripletts hat.

Tabelle 1 zeigt die Resultate der Messung.

Tabelle 1.

	Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität	
Ca	4878	$D-F$	**4,3**	
	4586	d_3-f	7,0	
	4581	d_2-f	5,0	Mittelwert **4,8**
	4579	d_1-f	2,5	
Ca	4355	$D-F$	**4,7**	
	4099	d_3-f	6,9	
	4095	d_2-f	5,0	„ **4,9**
	4093	d_1-f	2,8	
Sr	5156	$D-F$	**4,4**	
	4892	d_3-f	6,8	
	4869	d_2-f	5,0	„ **5,1**
	4855	d_1-f	3,4	

Das Verhältnis der Triplettlinien stimmt befriedigend mit der Erwartung überein. Die Korrektion für den kontinuierlichen Hintergrund hat bei der schwächsten Linie den größten Einfluß und erklärt ihre geringere Genauigkeit.

Tabelle 1 zeigt, daß die Intensität der Singulettlinie tatsächlich mit dem Mittelwert der Intensitäten der Triplettlinien übereinstimmt. Jedoch

ist in allen drei Fällen die Singulettlinie ein wenig schwächer. Diese Abweichung ist größer als der mittlere Fehler der Messung, und ihre Wiederholung in allen untersuchten Fällen hat uns überzeugt, daß hier ein reeller Effekt vorliegt. Über diesen Effekt werden wir nachher zu sprechen haben. Bekanntlich wird in letzter Zeit das Heliumspektrum als erdalkaliähnlich aufgefaßt. Diese Annahme wird gestützt durch die Messungen des Intensitätsverhältnisses der sogenannten „Dublettlinien“ [1]), die das Verhältnis 8 : 1, d. h. (5 + 3) : 1 ergeben. Die Anwendung der Summenregel gibt das Verhältnis 3 für die Gesamtintensität des Tripletts (scheinbaren Dubletts) und die Singulettlinie. Diese Vorhersage haben wir in einem Fall geprüft, und fanden:

He 4388	$P—D$	1,0
4026	$p—d$	4,7.

Auch hier tritt wieder eine systematische Abweichung der Summenregel auf im selben Sinne, wie sie auch bei Ca und Sr gefunden ist. Warum man erwarten kann, daß bei diesen He-Linien die Abweichung größer ist als bei den gemessenen Ca- und Sr-Linien und welche Bedingungen für eine strenge Gültigkeit der Summenregel erfüllt sein müssen, wird später erörtert werden.

Obenstehende Betrachtungen kann man verallgemeinern für Systeme beliebiger Multiplizität. Wendet man die Summenregel auf diese Systeme an, so findet man, daß die Gesamtintensitäten von zusammengehörigen Multipletts sich wie ihre Multiplizitäten verhalten müssen.

Eine Prüfung und Anwendung der Erweiterung von Multipletts können wir noch für das Dublett-Quartettspektrum des O^+, das zum Teil von Fowler [2]) eingeordnet ist, liefern. In dieser Arbeit werden zahlreiche Dubletts und Quartetts und eine Termtabelle für beide Systeme gegeben. Die Absolutwerte der Dubletterme sind unsicher; die des Quartettsystems ganz unbekannt. Die von Fowler gegebenen Quartettterme werden alle um einen beliebigen Betrag zu vergrößern oder zu verkleinern sein, um die absoluten Termwerte zu erhalten. Da keine Interkombinationen klassifiziert sind, war es ihm nicht möglich, diese Unbestimmtheit zu heben.

Die unvollständige Einordnung des O^+-Spektrums machte es unmöglich, das mit Hilfe der Summenregel vorhergesagte Verhältnis von Dubletts und Quartetts in der bei Ca, Sr und He gefolgten Weise zu

[1]) D. Burger, ZS. f. Phys. **38**, 437, 1926.

[2]) A. Fowler, The Spectrum of ionised Oxygen. Proc. Roy. Soc. (A) **110**. 476, 1926.

prüfen. Im Gegenteil mußten wir das jedem Dublett zugeordnete Quartett mit Hilfe der mit der Summenregel vorhergesagten Intensitäten auffinden. Messungen der Intensitäten der O^+-Linien standen uns nicht zur Verfügung und wir hatten keine Gelegenheit, sie jetzt schon auszuführen. Für eine vorläufige Durchmusterung des Fowlerschen Materials haben wir uns mit den „geschätzten Intensitäten" begnügt, die besser geschätzte Größenklassen genannt würden. Um die Skale der Größenklassen auf Intensitäten zu eichen, haben wir die bekannten Intensitäten in den Dubletts und Quartetts verwendet. Dieses Verfahren erlaubte die Vorhersage der Größenklassen der Linien eines zu einem bestimmten Dublett gehörenden Quartetts mit einem Fehler von etwa einer Größenklasse.

Es gelang in dieser Weise die folgende Zuordnung von Dubletts und Quartetts:

	Dublett	Quartett
1	$2p-ad$	$ap-d$
2	$2p-ap'$	$ap-p'$
3	$ap'-3p$	$p'-bp$
4	$2s-3p$	$s-bp$?
5	$ad-3p$	$d-bp$

Die zugeordneten Terme, die demnach dieselbe Hauptquantenzahl haben, sind:

Dublett	Quartett
$2p$	ap
$3p$	bp
ad	d
ap'	p'
$2s$	s ?

Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser letzten Tabelle ist das Doppeltvorkommen einiger Zuordnungen, z. B. ad-Dublett → d-Quartett aus den Multipletts 1 und 5.

Es ist bemerkenswert, daß die Differenz der zugeordneten Fowlerschen Termenwerte (außer den s-Termen) unter sich nicht sehr verschieden ist (etwa 7000). Es ist uns wahrscheinlich, daß deshalb die Quartettterme um ungefähr 7000 verkleinert werden müssen. Die zugeordneten Termenwerte bleiben dann zwar noch verschieden, aber ihre Differenzen sind kleiner und schwanken, wie das von anderen Elementen her bekannt ist.

§ 3. Anwendung der Summenregel auf erweiterte Multipletts mit Interkombinationen. Viel verwickelter sind die Ver-

hältnisse für erweiterte Multipletts mit Interkombinationen. Das beste Beispiel für Multipletts dieser Art liefert Quecksilber, weil hier die Intensität der Interkombinationslinien nicht klein ist. Leider bietet aber Quecksilber für die Messung der betreffenden Intensitäten große Schwierigkeiten.

Die Linien des zu messenden Multipletts zeigen sehr große Wellenlängenunterschiede. Infolgedessen ist die Messung mit mehr Fehlerquellen behaftet, und sind die Resultate weniger genau als für benachbarte Linien.

Viel wesentlicher sind die Fehler bedingt durch die Selbstabsorption in der Lichtquelle. Diese Fehler haben wir möglichst zu verringern versucht, indem wir als Lichtquelle einen Abreißbogen und eine Glühkathodenlampe verwendet haben. Der geringe mit diesen Lichtquellen gefundene Unterschied der Intensitätsverhältnisse und der geringe Einfluß der Kühlung der Lampe geben uns die Überzeugung, daß die gemessenen Intensitätsverhältnisse nur wenig durch Selbstabsorption gefälscht sind.

Unsere experimentelle Untersuchung bezieht sich auf eine Serie erweiterter p—d-Multipletts. Die Trennung der d-Terme ist hier so klein, daß man in den verwendeten Lichtquellen natürliche Anregung erwarten kann. Das Schema der untersuchten Multipletts ist das folgende:

d				
3				t_1
2	i_1		t_2	t_3
1	i_2	t_4	t_5	t_6
2	s		i_3	i_4
	1	0	1	2
		p		

Die Summenregel läßt erwarten, daß zwischen den Intensitäten der Linien die nachfolgenden Beziehungen gelten werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{i_1+i_2+s}{3} &= \frac{t_4}{1} = \frac{t_2+t_5+i_3}{3} = \frac{t_1+t_3+t_6+i_4}{5} \\ \frac{t_1}{7} &= \frac{i_1+t_2+t_3}{5} = \frac{i_2+t_4+t_5+t_6}{3} = \frac{s+i_3+i_4}{5} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Schon im einfacheren Falle der Erdalkalien und des Heliums hat sich eine systematische Abweichung von der Summenregel gezeigt. Die Linien größerer Frequenz sind stärker, als man nach der Summenregel erwarten sollte. Eine analoge Abweichung haben auch später zu publizierende Messungen des Quecksilbertripletts $2p—2s$ ($\lambda = 5461$, 4359, 4048) gezeigt. Nun kommen innerhalb der erweiterten $p—d$-Multipletts des Quecksilbers sehr große Unterschiede der Frequenz vor, so daß wir nicht erwarten können, daß die Gleichungen (2) auch nur annähernd gültig sind. Der Abstand der d-Terme ist klein, und deshalb ist das Multiplett aufgebaut aus vier weit auseinander liegenden Gruppen von unter sich benachbarten Linien.

Wären die Abstände dieser Gruppen genügend klein, so könnte man eine strenge Gültigkeit der Summenregel für die beobachteten Intensitäten erwarten. Sind aber die Abstände groß, so kann man erwarten, daß nur für benachbarte Linien jeder Gruppe Verhältnisse gefunden werden, die mit der Summenregel in Einklang sind. Das Verhältnis der Intensitäten der Gruppen unter sich ist aber gestört, indem eine Gruppe im Verhältnis zu den anderen um so stärker ist, als ihre Frequenz kleiner ist. Nur für eine dieser Gruppen erlaubt die Summenregel eine Aussage über die Intensitätsverhältnisse ihrer Linien, in die die Intensitäten der anderen Linien des Multipletts nicht eingehen. Es ist dies die Gruppe der Linien t_1, t_3, t_6, i_4. Durch ganz elementare Rechnung findet man aus den Gleichungen (2):

$$\frac{t_3 + t_6 + i_4}{t_1} = \frac{4}{21} = 19{,}0 \text{ Proz.} \qquad (3)$$

Man kann erwarten, daß diese Gleichung streng erfüllt ist, weil die Wellenlängenunterschiede von derselben Größenordnung sind, wie in anderen Fällen, wo die Summenregel gilt.

Die Messung ergab für das erste Multiplett der Serie als Mittelwert:

Wellenlänge		Intensität		
3650	t_1	100		
3655	t_3	10,8		
3663	t_6	7,9		18,7
3663	i_4			

Die sehr schwache Linie t_6 ist der Interkombinationslinie i_4 so benachbart, daß es möglich war, den Spalt des Spektrographen so breit zu machen, daß man gleich die Summe dieser Linien messen konnte. Man

ersieht aus obenstehender Tabelle, daß die in Gleichung (3) ausgedrückte Folgerung aus der Summenregel sehr gut durch die Messung bestätigt wird. Würde man bei der Summenbildung die Interkombinationslinie i_4 nicht mitzählen, so würde, da t_6 höchstens 1 ist, eine Abweichung auftreten.

Wir haben dieselben Gruppen von vier Linien auch noch für drei höhere Glieder der Serie gemessen. Diese Linien sind viel schwächer als die oben erwähnten, und auch aus anderen Gründen ist ihre Messung weniger genau. Überdies nimmt die relative Intensität der Interkombinationslinien mit wachsender Laufzahl ab, so daß die Beurteilung ihres Einflusses bei der Anwendung der Summenregel immer genauere Messungen fordert. Unsere Messungen an diesen höheren Linien können zwar die Notwendigkeit, die Interkombinationslinien bei der Anwendung der Summenregel mitzuzählen, nicht bestätigen, widersprechen ihr aber auch nicht. Die Messung für das erste Multiplett der Serie ist jedoch so überzeugend, daß wir die weiteren schwierigen Messungen für die höheren Linien unterlassen haben.

Indessen ergibt sich auch für die höheren Linien ein interessantes Resultat. Die Intensität der Interkombinationslinie $i_4\,(p_2 - D_2)$ ändert sich relativ zur Triplettlinie $t_1\,(p_2 - d_3)$ als Funktion der Laufzahl. Setzt man wieder $t_1 = 100$, so findet man für die Intensität der Linie i_4 der vier ersten Multipletts der Serie:

Wellenlänge	Intensität
3663	6,9
3027	3,5
2807	2,1
2701	1,5

Es nimmt also die Intensität der Interkombinationslinie mit der Laufzahl schneller ab als die der Triplettlinien. Aus theoretischen Gründen hat Herr Pauli[1]) angegeben, daß das Verhältnis von Interkombinations- zu Kombinationslinien proportional $x = \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2$ sein soll. Hierin ist $\delta\nu$ die Trennung der Tripletterme und $\Delta\nu$ der Abstand des Singuletterms vom Schwerpunkt der Tripletterme. Da in einer Serie die Endterme und deshalb auch die betreffenden Werte von $\delta\nu$ und $\Delta\nu$ konstant sind, so liegt es nahe, bei der Prüfung des Paulischen Ansatzes

[1]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXII, 255, 1926.

nur die Anfangsterme in Betracht zu ziehen. Für $\delta\nu$ nehmen wir den Abstand der äußeren Tripletterme d_1—d_3. Man findet:

$x = \left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2$	$a = \frac{i_4}{i_1} \cdot 10^3$	$\frac{i_4 : i_1}{x}$
2,00	69	0,035
0,95	35	0,037
0,56	21	0,037
0,44	15	0,034

Für das erste und zweite Multiplett der Serie haben wir das Verhältnis der drei benachbarten Linien t_2, t_5 und i_3 gemessen. Auch hier nimmt die Interkombinationslinie relativ zur Triplettlinie mit steigender Laufzahl ab. Experimentelle Schwierigkeiten erlaubten bis jetzt nicht, zuverlässige Resultate für diese Gruppe zu erhalten. Wir hoffen, bessere Messungen demnächst anwenden zu können.

Wir haben weiter das Verhältnis der Interkombinationen i_1 und i_2 zur Singulettlinie s gemessen, die auch wieder eine Gruppe von benachbarten Linien bilden. Man könnte vielleicht vermuten, daß für ein Interkombinationsmultiplett im allgemeinen und also auch für die zwei Linien i_1 und i_2 dieselben Regeln gelten wie für ein normales Multiplett. Dann würde man erwarten: $\frac{i_2}{i_1} = \frac{3}{5}$. Schon eine visuelle Beobachtung lehrt aber, daß i_2 im Vergleich zu i_1 eine sehr schwache Linie ist. Messungen an einer gewöhnlichen Quecksilberbogenlampe (mit starker Selbstabsorption) ergaben für das Verhältnis i_2/i_1 für das erste Multiplett der Serie nur etwa 0,02. Wahrscheinlich ist dieser Wert noch zu hoch.

Das Verhältnis der starken Interkombinationslinie i_1 zur Singulettlinie s hat für die ersten drei Multipletts der Serie den Wert:

s	5791	4348	3906
i_1	5770	4339	3902
Verhältnis $\frac{i_1}{s}$	0,65	0,07	0,02

Merkwürdigerweise nimmt hier die Intensität der Interkombinationslinie mit der Laufzahl in der Serie viel schneller ab als in den oben genannten Fällen. Die Paulische Formel beschreibt also den Abfall des Verhältnisses 0,65 auf 0,07 nicht. Die Messung der höheren Linien ist nicht genügend sicher, um die Gültigkeit der Formel zu beurteilen.

§ 4. Abweichung der Summenregel bei großen Frequenzunterschieden. Schon einige Male haben wir darauf hingewiesen, daß bei Ca, Sr und He, obwohl Interkombinationen fehlen, die Summenregel

nicht exakt gültig ist. Wahrscheinlich ist die Summenregel nur streng gültig, wenn alle Differenzen, sowohl der Emissions- als auch der Termfrequenzen der Linien eines Multipletts genügend klein sind. Es besteht anscheinend eine Analogie zum Zeemaneffekt, wo die einfachen Aufspaltungs- und Intensitätsregeln nur gelten, wenn die magnetische Aufspaltung genügend klein ist.

Die genannte Abweichung kommt in stark erhöhtem Maße zur Geltung bei den weit auseinanderliegenden Liniengruppen der erweiterten $p-d$-Multipletts des Quecksilbers. Wir haben für das erste Multiplett der Serie das Verhältnis der Gruppen $i_1 + i_2 + s$ und $t_1 + t_3 + t_6 + i_4$ gemessen. Die mittleren Wellenlängen dieser Gruppen sind 5780 und 3650, also sehr verschieden. Auch der Unterschied der Endterme p ist erheblich. Die Verbindung der Intensitäten der beiden anderen Gruppen des Multipletts haben wir unterlassen, weil die Messungen bei den betreffenden kleineren Wellenlängen noch schwieriger und sehr zeitraubend sind. Die Messung ergab:

$$\frac{t_1 + t_3 + t_6 + i_4}{i_1 + i_2 + s} = 20,$$

während die Summenregel für dies Verhältnis $\frac{5}{3}$ erwarten läßt.

Man könnte vermuten, daß diese Diskrepanz einer Abweichung der natürlichen Anregung der d-Niveaus zuzuschreiben wäre. Es liegt aber kein Grund zu dieser Annahme vor, wo die Unterschiede der Energien der vier d-Niveaus so gering sind. Überdies ist die gute Übereinstimmung der Gruppe t_1, t_3, t_6 und i_4 mit der Summenregel nur zu verstehen, wenn für die vier d-Niveaus natürliche Anregung besteht. Auch eine starke Absorption der Linien i_1, i_2, s ist unwahrscheinlich, weil der Grundzustand dieser Linien nicht metastabil ist.

Es gibt Gründe für die Auffassung, daß eine Abweichung wie die oben erwähnte durch die Annahme zu erklären ist, daß die Summenregel auf die Amplitudenquadrate von fiktiven Resonatoren angewendet werden muß. Die Intensitäten der Linien sollten also durch ν^4 geteilt werden müssen, bevor man die Summenregel anwendet. Korrigiert man in dieser Weise das experimentell gefundene Verhältnis 20, so findet man:

$$20 \times \left(\frac{3650}{5780}\right)^4 = 3.$$

In dieser Weise wird also die bestehende Schwierigkeit nicht gelöst, ebensowenig wie für die untersuchten Multipletts von Ca, Sr und He.

Man könnte versuchen, eine Beschreibung der Abweichung von der Summenregel zu geben, indem man die Formel, die von Fräulein C. E. Bleeker[1]) für den Abfall in der Serie aufgestellt worden ist, zweckentsprechend erweitert. Eine alle Fälle erfassende Erweiterung haben wir aber nicht finden können.

Doch besteht ein Zusammenhang zwischen dem Problem der Erweiterung der Multipletts und dem Abfall in einer Serie. Betrachtet man den Fall, daß die Frequenzen der Linien eines erweiterten Multipletts kleine Differenzen aufweisen, so ist das Verhältnis von übereinstimmenden Singulett- und Triplettlinien unabhängig von der Laufzahl. Der Abfall in der Serie muß dann für Singulett und Triplett genau derselbe sein. In der Tat haben unsere Messungen (deren Diskussion Frl. Bleeker später publizieren wird) gezeigt, daß die Bleekersche Formel für die untersuchte Triplett- und Singulettserie von Quecksilber gültig ist. Da diese Formel nur die effektiven Quantenzahlen von End- und Anfangszustand enthält, folgt aus der allgemeinen Gültigkeit dieser Formel für alle Serien, daß in der Tat übereinstimmende Serien verschiedener Multiplizität, wenn die Frequenzdifferenzen der Linien derselben Laufzahl genügend klein sind, in derselben Weise abfallen.

Utrecht, Oktober 1926.

[1]) ZS. f. phys. Chemie **120** (Oxford-Bd.), 63, 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über einen neuen Effekt der anomalen Glimmentladung und seine Beziehung zum Pseudohochvakuum.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1926.)

Wird im Gebiet des anomalen Kathodenfalles die Anode der Kathode genähert, so fällt die Spannung zwischen den Elektroden unmittelbar vor ihrem durch zu große Elektrodennähe bedingten schnellen Anstieg noch einmal stark ab. Die Ursache wird darin gesehen, daß die von der Kathode ausgehenden schnellen Primärelektronen bei genügender Nähe der Anode in der auf dieser befindlichen adsorbierten Gas- und Wasserdampfhaut mehr Ionen zu bilden vermögen, als wenn sie im freien Gas ionisieren müßten. — Dieser Effekt bietet auch eine Erklärung für die von Janitzki beobachteten Erscheinungen des Pseudohochvakuums im erweiterten Sinne, wonach durch Entgasen der Anode die Stromstärke einer Entladung bei sehr geringem Gasdruck (Röntgenröhren) weitgehend verringert wird. Sie tritt damit als zweite Erklärung des Pseudohochvakuums neben die früher vom Verfasser gegebene, auf der Wirkung von Wandladungen beruhende, die bei größeren Gasdrucken vorzugsweise gilt, während die jetzt gegebene bei sehr geringen Drucken eine wichtige Rolle spielt.

Wenn die in der positiven Säule befindliche Anode einer normalen Glimmentladung der Kathode genähert wird, so nimmt die Spannung zwischen den beiden Elektroden dem Gradienten in der verschwindenden positiven Lichtsäule entsprechend ab, bis die Anode der Kathode im Faradayschen Dunkelraum so nahe kommt, daß einige der von der Kathode ausgehenden schnellen Primärelektronen die Anode erreichen. Dadurch wird der Anodenfall überflüssig und die Spannung fällt ziemlich plötzlich um den Betrag des Anodenfalles. Bei weiterer Annäherung der Anode an die Kathode bleibt die Spannung fast völlig konstant, bis die Anode etwa in die Mitte des negativen Glimmlichts vorgedrungen ist und steigt dann sehr schnell wieder an. Der Grund für diesen schnellen Anstieg wird darin gesehen, daß den von der Kathode ausgehenden Primär- und den von ihnen erzeugten Sekundärelektronen nicht mehr der zur Erzeugung hinreichender Mengen positiver Ionen erforderliche Raum zur Verfügung steht. Das vor dem Beginn des Anstiegs erreichte Spannungsminimum wird als normaler Kathodenfall angesehen, weil außer ihm kein zusätzlicher Spannungsverlust vorhanden ist.

Es war zu erwarten, daß die gleichen Erscheinungen sich auch im Gebiet des anomalen Kathodenfalles bei höheren Spannungen zeigen würden. Anläßlich der Untersuchung der elektrochemischen Kathoden-

zerstäubung angestellte Versuche führten jedoch auf eine völlig neue, unerwartete Erscheinung. Sie ist in Fig. 1 noch einmal wiedergegeben. Die unterste Kurve der Fig. 1 zeigt das oben beschriebene normale Verhalten der Spannung bei einer Entladung mit normalem Kathodenfall. Je höher jedoch im Gebiet des anomalen Kathodenfalles die Spannung gewählt wird, um so schärfer sinkt sie unmittelbar vor dem schnellen Anstieg noch einmal ab.

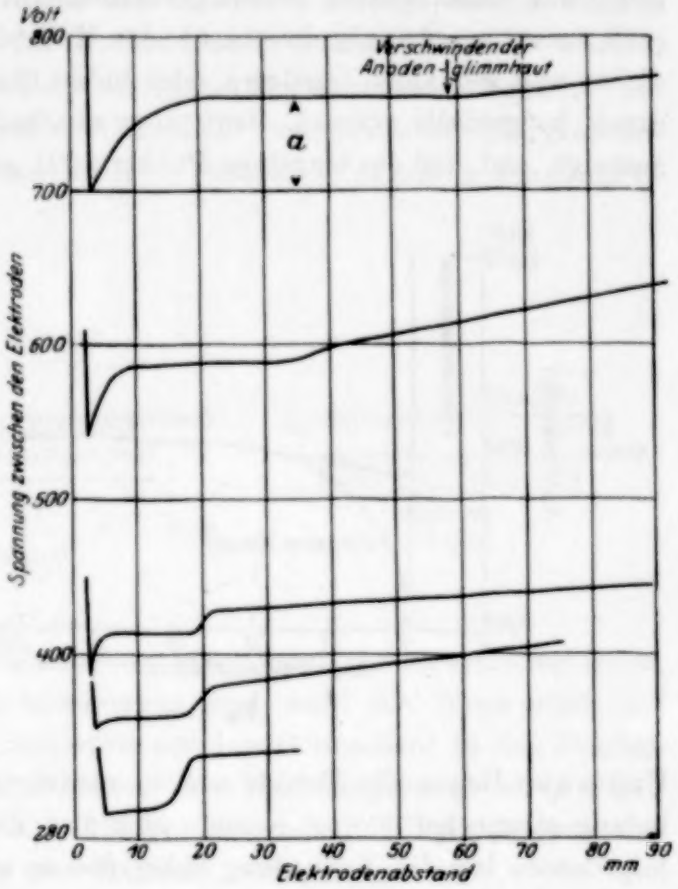


Fig. 1.

Die folgenden Versuche haben den Zweck, die Ursache dieses Effekts aufzuklären.

1. Die in Fig. 1 dargestellten Versuche waren in einem Glasrohr ausgeführt, dessen Lumen durch Anode und Kathode ausgefüllt wurde, so daß die Gefäßwand unmittelbar an die Entladungsbahn grenzte. Versuche mit Elektroden im Innern eines großen Gefäßes bei weit entfernter Gefäßwand zeigten den Effekt unverändert. Störungen durch die Gefäßwände sind also nicht die Ursache des Effekts.

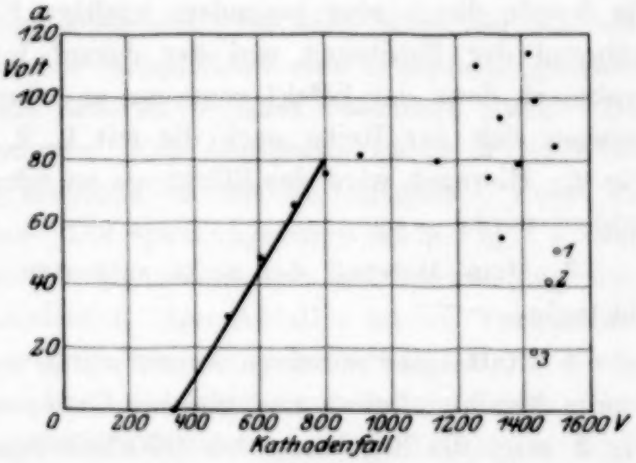


Fig. 2.

2. Es wurde der Betrag des Spannungsabfalles unter die nach Verschwinden der Anodenglimmhaut erreichte jeweilige Mindestspannung,

d. h. also die Strecke a in Fig. 1 in Abhängigkeit vom Kathodenfall untersucht. Fig. 2 enthält die Ergebnisse der Versuche. Die Fig. 2 zeigt, daß dieser Betrag zuerst geradlinig mit dem Kathodenfall zunimmt (und zwar unabhängig davon, ob der Kathodenfall mit geringer Stromdichte und geringem Gasdruck oder hoher Stromdichte und höherem Gasdruck hergestellt wurde), dann aber oberhalb von 800 Volt schwächer ansteigt, und daß die einzelnen Punkte jetzt ganz außerordentlich streuen.

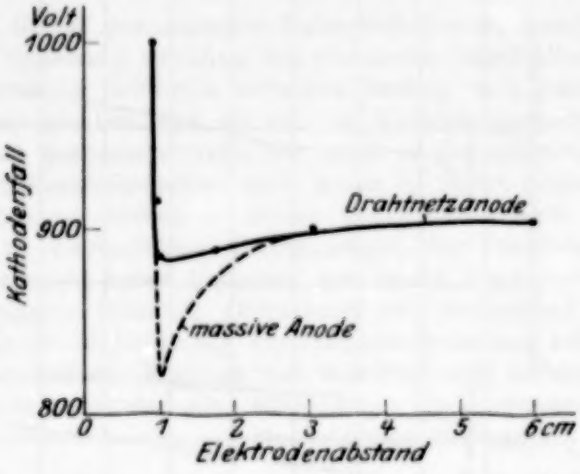


Fig. 3

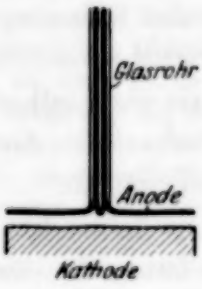


Fig. 4.

Und zwar liegen die Punkte um so niedriger, je längere Zeit die Entladung eingeschaltet war, je mehr sich also die Anode erhitzt hatte. Infolgedessen lag die Vermutung nahe, daß es sich um die Wirkung einer auf der Anodenoberfläche sitzenden Gashaut handele. Es wurde deshalb die Anode durch eine besonders kräftige Entladung stark erhitzt und während der Erhitzung und der darauf folgenden Abkühlung kräftig evakuiert, dann der Effekt gemessen und das Verfahren wiederholt. So ergaben sich der Reihe nach die mit 1, 2, 3 bezeichneten Punkte der Fig. 2. Hiernach wird der Effekt um so schwächer, je stärker die Anode entgast wird.

3. Vom Material der nicht entgasten Anode war der Effekt unabhängig.

4. Statt einer massiven Anode wurde eine Anode aus Drahtnetz von 1 qmm Maschenöffnung und gleicher Größe wie die Kathode verwendet. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse bei 900 Volt Spannung. Zum Vergleich ist der mit einer massiven Anode erhaltene Effekt punktiert eingetragen. Die Figur zeigt, daß der Abfall nur noch $^1/_5$ des Abfalles bei massiver Anode beträgt, daß aber bei zu großer Annähernng der Drahtnetzanode

an die Kathode die Spannung genau so rasch ansteigt wie bei der massiven Anode. Die positiven Ionen, die von den die Drahtnetzlücken durchstoßenden Elektronen hinter dem Drahtnetz erzeugt werden, können also für die Entladung an der Kathode nicht nutzbar gemacht werden.

5. Drahtkreuz mit isoliertem Stiel (Fig. 4). Beim Eintritt des Drahtkreuzes in das negative Glimmlicht verschwindet die Anodenglimmhaut, die Drähte werden lichtlos. Sobald sie jedoch in den Dunkel-

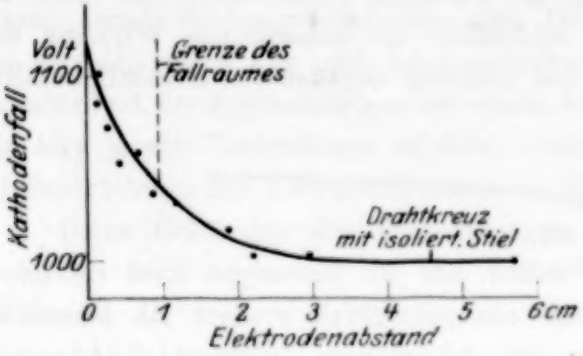


Fig. 5.

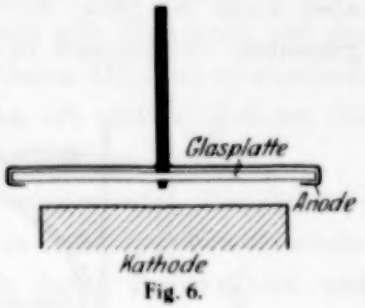


Fig. 6.

raum eintauchen, entstehen leuchtende, büschelähnliche Ansätze auf ihnen, die bis in das Glimmlicht hineinragen und wohl die Wege sind, auf denen die Elektronen jetzt rückwärts aus dem Glimmlicht in den Dunkelraum hinein zur Drahtanode strömen. Die Spannungskurve ist in Fig. 5 wiedergegeben. Der Effekt ist völlig verschwunden, der Spannungsanstieg bei großer Nähe von Anode und Kathode geringfügig.

6. Ist die Ursache des Effekts eine adsorbierte Gas- oder Wasserdampfhaut, so muß der Effekt besonders groß sein, wenn der Kathode anstatt der die Anode bildenden Metallfläche eine Glasplatte genähert wird, denn auf dieser ist die adsorbierte Haut besonders stark. Der Versuch bestätigt das vollkommen. Eine Glasplatte wurde in der Weise der Fig. 6 montiert und der Kathode bei 800 Volt genähert, wobei die Haltedrähte als Anode dienten. Die Spannungskurve ist in Fig. 7 wiedergegeben. Zum Vergleich ist die Spannungskurve bei Verwendung einer Metallanode schraffiert eingezeichnet. Der Abfall a ist bei Verwendung der Glasplatte fast 1,7 mal so groß wie bei einer Metallplatte. Wieder läßt er sich durch Entgasen der Glasplatte stark herabdrücken (nach zweimaliger Entgasung durch mäßige Erhitzung auf 70 Volt).

Aus all diesen Versuchen dürfte sich mit einiger Sicherheit schließen lassen, daß der beobachtete neue Effekt dadurch hervorgerufen wird, daß die von der Kathode kommenden schnellen Primärelektronen beim Auf-

treffen auf die adsorbierte Gas- und Wasserhaut einer in ihren Weg gebrachten festen Oberfläche aus dieser Haut eine größere Menge positiver Ionen ablösen, als wenn sie im Gas selbst ionisieren müßten. Diese Wirkung der schnellen Primärelektronen tritt um so stärker hervor, je mehr sich die Platte der Kathode nähert, denn um so mehr und um so schnellere (weil weniger durch Stoßverluste gebremste) Primärelektronen treffen sie. Infolgedessen sinkt der normale Kathodenfall zunächst beschleunigt ab. Die Wirkung der schnellen Primärelektronen allein ist aber nicht so groß, daß sie schließlich die ionisierende Wirkung der gesamten, vorwiegend in der der Kathode zugekehrten Glimmlichthälfte

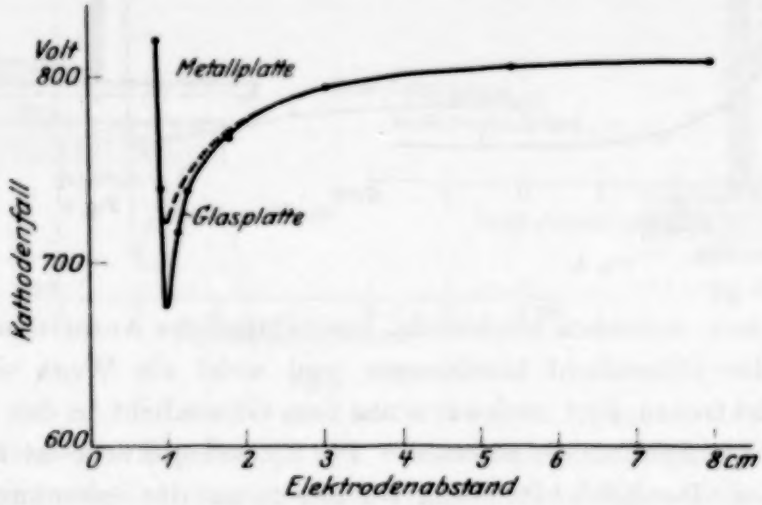


Fig. 7.

wirkenden Primär- und Sekundärelektronen zu ersetzen vermag. Sobald also die Platte in dieses Gebiet eindringt, steigt die Spannung infolge zunehmender Verarmung der Entladung an den erforderlichen positiven Ionen trotz der Erleichterung der Ionenbildung in der adsorbierten Gasschicht schnell an.

Dieser Effekt der Erleichterung der anomalen Glimmentladung durch die Bildung positiver Ionen beim Auftreffen schneller Elektronen auf eine nicht völlig entgaste gegenüberstehende Fläche, insbesondere auf die Anode, dürfte eine besonders große Rolle bei den Glimmentladungen in sehr verdünnten Gasen, also der Erzeugung von Kathodenstrahlen und der sogenannten reinen Elektronenentladung im Hochvakuum spielen, weil in diesen Fällen stets schnelle Elektronen vorhanden sind. Es wirken dann die auf diese Weise gebildeten positiven Ionen nicht nur dadurch, daß sie ihrerseits von der Kathode neue Primärelektronen ablösen, sondern vielleicht noch viel stärker dadurch, daß sie die besonders

bei der reinen Elektronenentladung stets vor der Kathode vorhandene, die Entladung sehr erschwerende starke Elektronenraumladung verringern. Hiernach muß also das gründliche Entgasen der Anode einer Vakuumentladung (z. B. in Röntgenröhren) die Stromstärke der Entladung stark verringern, wie es Janitzki[1]) in sehr interessanten Untersuchungen über das sogenannte Hochvakuum beobachtet hat, weil durch das Entgasen die Bildung der positiven Ionen an der Anodenoberfläche und damit sowohl ihre elektronenablösende als auch ihre raumladungsvermindernde Wirkung aufgehoben wird. Der Begriff „Pseudohochvakuum" ist hier allerdings nur noch im erweiterten Sinne mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit der Erscheinungen mit denen bei höheren Drucken anwendbar, da hier ja ein Hochvakuum wirklich vorhanden ist, und es sich um die Unterdrückung der Elektronenströme in diesem Vakuum handelt.

Diese Erklärung der Erscheinungen des sogenannten Pseudohochvakuums tritt ergänzend zu der früher[2]) von mir gegebenen hinzu. Während die frühere Erklärung, die kürzlich durch Heermant und Thaller[3]) bestätigt worden ist, bei größeren Gasdrucken von der Größenordnung eines Millimeters allein maßgebend sein dürfte, scheint sie bei sehr geringen Gasdrucken (Röntgenröhren) neben die neue Erklärung als der eine von zwei Faktoren zu treten, die beide zusammen die beobachteten Phänomene erklären.

---

[1]) A. Janitzki, ZS. f. Phys. **11**, 22, 1922; **31**, 227, 1925.
[2]) A. Güntherschulze, ebenda **31**, 606, 1925.
[3]) E. Heermant und R. Thaller, ebenda **39**, 130, 1926.

Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

IV. Die optische Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte.

In diesem Kapitel werden einige allgemeinere Fragen, die die optische Abbildung von Nichtselbstleuchtern im Mikroskop betreffen, behandelt. Es wird nicht in allen Teilen grundsätzlich Neues geboten; es müssen vielfach historische Tatsachen gestreift werden, um schließlich alles vereinend das Problem der optischen Abbildung von Nichtselbstleuchtern in genügender Stärke zu beleuchten, mit dem Ziele, die Unzulänglichkeit der traditionellen Einstellung in diesen Fragen zur Evidenz zu bringen.

Wir betrachten zunächst vorbereitend die wesentlichen Eigenschaften der optischen Abbildung in zwei typischen Extremfällen:

Die Abbildung eines Selbstleuchters. Die Helligkeitsverteilung im Bildraum des Objektivs ist dann darstellbar als dasjenige Interferenzphänomen, welches aus der Beugung des Lichtes zufolge der strukturellen Eigenschaften der Objektivblende entsteht. Da innerhalb der Eintrittspupille des Objektivs Wellenflächen vorliegen, deren Ausgangszentren sich im Objekt befinden, so hat das im Bildraum des Objektivs resultierende Interferenzphänomen fokale Eigenschaften in bezug auf das Objekt, und zwar genau nach Maßgabe der Gestalt und Dimension der Wellenflächen in der Austrittspupille des Objektivs, d. h. nach Maßgabe sämtlicher Aberrationen des Objektivs, der Beugungsaberrationen wie der sphärischen und chromatischen Aberrationen der geometrischen Optik. Zufolge dieser fokalen Eigenschaften der Abbildung erhalten wir im Bildraum eine in bezug auf das Objekt bevorzugte Einstellfläche mit eineindeutiger, im Idealfall punktweiser Zuordnung ihres Helligkeitsdetails zu dem des Objektes, eine Abbildung ganz entsprechend der eigentlichen Definition des Begriffes „Bild“. Wieweit diese Zuordnungsmöglichkeit mit Abnahme der Detailgröße bestehen bleibt, hängt allein von der Gesamtheit der Aberrationen ab, von den geometrischen, die durch den mangelhaften Korrektionszustand des Objektivs bedingt sind und die hier voll zur Auswirkung gelangen, wie von den Beugungsaberrationen, die in der Diffraktion der Wellen an der Objektivblende ihre Ursache haben. Das Ausmaß desjenigen Objektdetails, unterhalb dessen jegliches Detail nach Maßgabe aller Aberrationen bis zur Unkenntlichkeit verwischt erscheint, ist die Auflösungsgrenze. Sie gibt also bei einer solchen Abbildung den Maßstab für das wirklich im Sinne

einer Zuordnung unterscheidbare Objektdetail, hat aber darüber hinaus mit irgendwelchen Bedingungen einer objektähnlichen Wiedergabe im allgemeinen nichts zu tun. Sind die geometrischen Aberrationen sämtlich

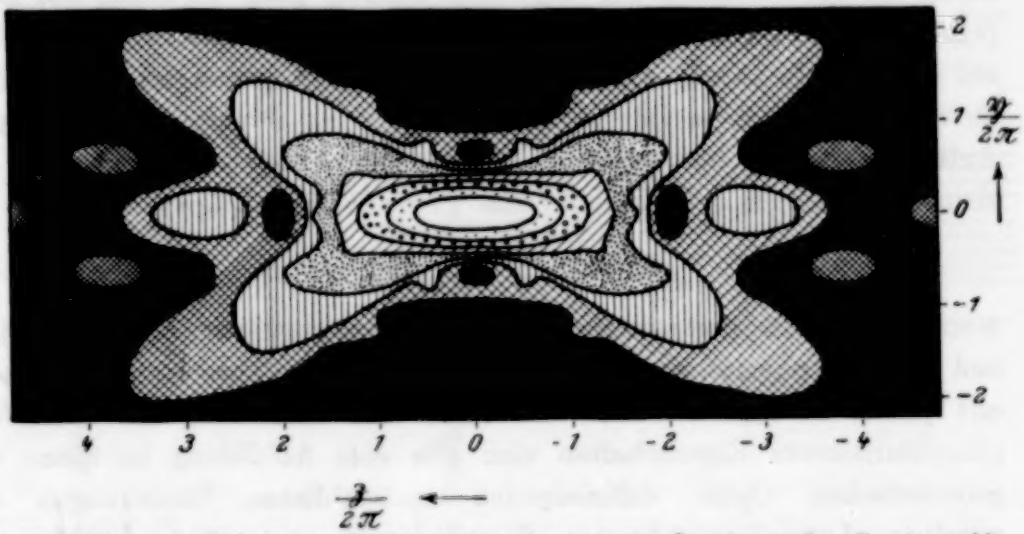


Fig. 1. Bild eines unendlich kleinen Flächenstückes, das nach dem Lambertschen Gesetz strahlt und aberrationslos im Sinne der geometrischen Optik abgebildet wird [1]).

Die Lichtverteilung ist in den Objektraum zurückprojiziert, so daß das Bild die Verhältnisse proportional so darstellt, wie sie bei Verschiebung des Beobachtungsinstrumentes längs seiner Achse erscheinen. Wenn im Symmetriezentrum der Figur die Helligkeit gleich 100 gesetzt wird, dann bedeuten die verschiedenen Schattierungen: im tiefschwarzen Gebiet Helligkeit < 1, dann zunehmend $< 2^1|_2$, < 5, < 10, < 25, < 50, < 75, < 100.

Scheinbarer lateraler Durchmesser des Hauptmaximums: $\frac{1{,}22\,\lambda_0}{A_0}$.

- achsialer - - - $\frac{4\,n\,\lambda_0}{{A_0}^2}$.

Die Lichtverteilung ändert sich sehr wesentlich schon bei Vorhandensein kleiner geometrischer Aberrationen [2]).

Null, d. h. die Wellenflächen in der Austrittspupille des Objektivs sämtlich Kugelflächen, so ist die Auflösungsgrenze gegeben durch

$$\varepsilon_l \geqq \varkappa_l\, 1{,}22\, \frac{\lambda_0}{A_0}, \qquad (1)$$

worin A_0 die numerische Apertur des Objektivs, λ_0 die Wellenlänge des Lichtes in Luft und $\varkappa_l$ einen physiologischen Faktor bedeuten, welch letzterer das jeweilige Unterscheidungsvermögen für Helligkeitsunterschiede im innersten Teil des Beugungsbildes (Fig. 1) kennzeichnet. Diese Auflösungsgrenze betrifft aber nur das laterale Detail der

[1]) Die in Frage kommenden Integrale sind mit Hilfe der in E. Lommel, Die Beugungserscheinungen ..., München 1884, berechneten Tabellen der Besselschen Funktionen ausgewertet.

[2]) Ein Fall kleiner Aberrationen ist kürzlich behandelt worden von J. Picht, Ann. d. Phys. (4) **77**, 685—782, 1925; **80**, 491—508, 1926.

Struktur. Es ist aber die Möglichkeit, das im Bildraum Gesehene dem Objektraum eineindeutig zuordnen zu können, bei einer solchen Abbildung eine ganz allgemeine, mit Berücksichtigung der Einschränkungen, welche durch die Aberrationen hervorgerufen werden, ganz im Sinne der Konjugation in der geometrischen Optik. Wir können also auch mit Bezug auf das axiale Detail der Struktur, im übrigen genau nach denselben Methoden wie für das laterale Detail, bei einer solchen Abbildung eine Auflösungsgrenze bestimmen. Unter den Voraussetzungen der Beziehung (1) ergibt sich dann für das Tiefenauflösungsvermögen:

$$\varepsilon_a \geqq \varkappa_a \frac{4 n \lambda_0}{A_0^2}, \tag{2}$$

worin n den Brechungsindex des Einbettungsmediums für das Objekt und $\varkappa_a$ einen physiologischen Faktor bedeutet, der aber nicht notwendig mit jenem in (1) identisch ist. Auf eine Abbildung mit den hier charakterisierten Eigenschaften sind alle eine Abbildung im Sinne der geometrischen Optik definierenden maßstäblichen Beziehungen anwendbar: Lateralvergrößerung, Tiefenvergrößerung, Tiefenschärfe usw. Eine Abbildung mit solchen Eigenschaften nennen wir eine „direkte" oder „primäre".

Abbildung einer periodischen Struktur bei Beleuchtung durch eine Lichtquelle, die vom Objekt aus unter sehr kleinem Winkel erscheint. Das optische System vermittelt zunächst nur eine Abbildung der Lichtquelle nach den eben beschriebenen Modalitäten, aber noch mit dem Unterschiede, daß diese Abbildung durch Beugung (eventuell Absorption und Reflexion) des Lichtes an der Objektstruktur modifiziert ist: Außer dem Hauptbild der Lichtquelle, dem sogenannten nullten Maximum, treten Nebenbilder auf, Maxima höherer Ordnung, entsprechend der Fraunhoferschen Bedingung:

$$n \sin \vartheta_\mu = n \sin \sigma + \frac{\mu \lambda_0}{\varepsilon}, \tag{3}$$

worin ϑ_μ die Richtung des μ-ten Beugungsmaximums, σ den Einfallswinkel des Lichtes und ε die Strukturperiode bedeuten. Die Nebenmaxima bleiben bestehen, wie klein man auch die Lichtquelle macht, sie werden aber schmäler. Folglich lassen sich immer homologe Stellen in ihnen, aber nur diese, auf dasselbe Erregungszentum in der Lichtquelle zurückzuführen. Zufolge dieser Kohärenzeigenschaften erzeugen homologe Stellen der Maxima im Tubus des Mikroskops sekundär eine neue Interferenzerscheinung (Fresnelscher Art). Da die Zentren der ungestörten Wellenflächen in der Lichtquelle, nicht im Objekt, liegen, so

bestehen im Bildraum des Objektivs fokale Eigenschaften nur mit Bezug auf diese Zentren, d. h. nur mit Bezug auf die zur Lichtquelle geometrisch-optisch konjugierte Fläche, dagegen ist das sekundäre Interferenzphänomen afokal (Fig. 2): Es besteht keine Konjugation des Bildraumes zum Objektraum außer mit Bezug auf die Abbildung der

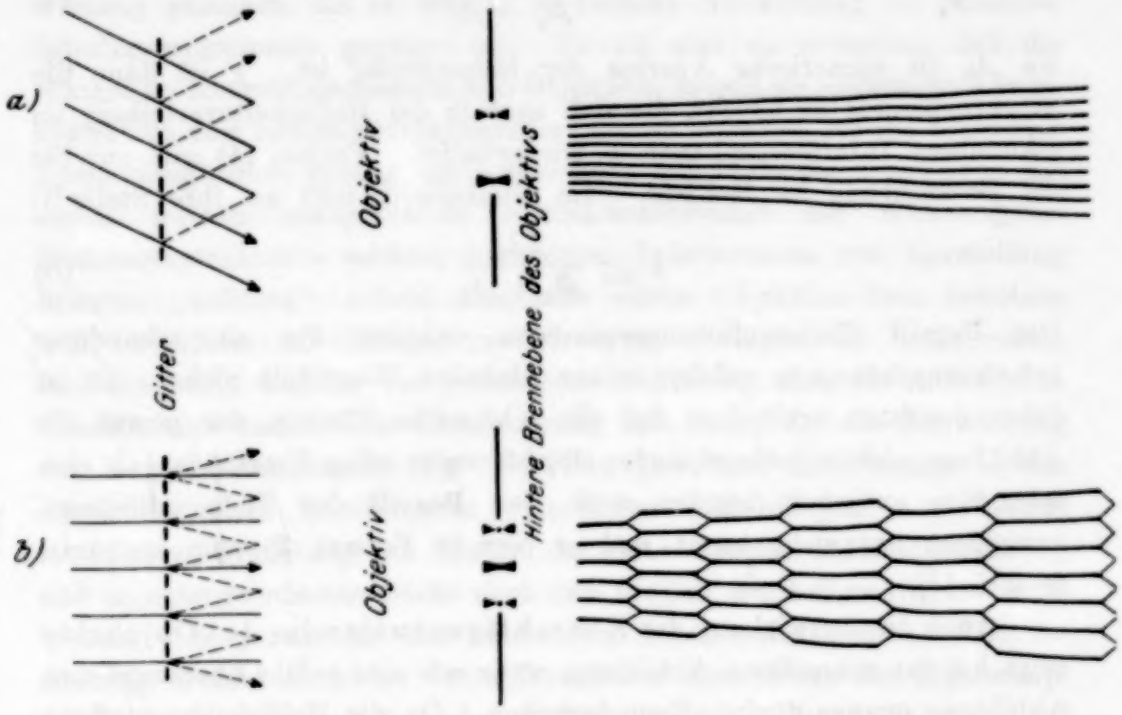


Fig. 2. Sekundäre „Abbildung" eines Gitters: afokale Interferenzerscheinung.
a) Zwei Maxima sind zur „Bildwirkung" zugelassen: keine Fläche ist als Einstellfläche bevorzugt.
b) Drei Maxima sind zur „Bildwirkung" zugelassen: periodische Aufeinanderfolge gleichwertiger ähnlicher „Abbildungen" (Wabenstruktur).

Lichtquelle. Es verlieren also mit Bezug auf das Objekt alle eine Abbildung definierenden und charakterisierenden maßstäblichen Beziehungen den Sinn: Das Objekt selbst wird gar nicht abgebildet. Wegen dieser afokalen Wesenheit des sekundären Interferenzphänomens gibt es auch keine bevorzugte Einstellfläche innerhalb desselben, und eine irgendwie vollziehbare eineindeutige Zuordnung seines Details zu dem des Objektes findet nicht statt, sondern es steht im ganzen Bildraum das dort resultierende Interferenzphänomen nur als Ganzes in Beziehung zur Objektstruktur in ihrer Gesamtheit. Man kann also bezüglich des Objektes auf den Inhalt des Interferenzphänomens in diesem Falle auch nicht den Begriff Auflösungsvermögen anwenden, eben weil Objektdetail gar nicht dargestellt wird, sondern höchstens den Begriff „Ähnlichkeitsgrad", indem man untersucht, unter welchen Bedingungen die Helligkeits-

verteilung im sekundären Interferenzphänomen Analogien aufweist zur Objektstruktur in ihrer Gesamtheit. Die Bedingung dafür folgt unmittelbar aus der Fraunhoferschen Gleichung (3), wenn man dort $\mu = -1$, $n \sin \vartheta = A_0$ und $n \sin \sigma = A_b$ setzt:

$$\varepsilon \geqq \frac{\lambda_0}{A_0 + A_b}, \tag{4}$$

wo A_b die numerische Apertur der Beleuchtung ist. ε ist dann die Strukturperiode im Objekt, die sich auch in der Helligkeitsverteilung im sekundären Interferenzphänomen wiederfindet. Formel (4) gilt nur für die Beobachtung im Hellfeld. Im Dunkelfeld tritt an ihre Stelle[1]):

$$\varepsilon \geqq \frac{2\lambda_0}{A_0 + A_b}. \tag{5}$$

Der Begriff Tiefenauflösungsvermögen existiert für ein sekundäres Interferenzphänomen zufolge seiner afokalen Wesenheit nicht. Es ist daher durchaus erklärlich, daß die Abbesche Theorie, der gemäß die Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte unter allen Umständen als eine sekundäre aufgefaßt werden muß, den Begriff des Tiefenauflösungsvermögens gar nicht kennt und er hier in Formel (2) zum erstenmal erscheint[2]).

Auch die Auswirkung des Korrektionszustandes des Objektivs zeigt bei der sekundären Abbildung, wenn wir eine solche überhaupt eine Abbildung nennen dürfen, Besonderheiten. Da die Helligkeitsverteilung im Bildraum des Objektivs fokale Eigenschaften nur mit Bezug auf die zur Lichtquelle konjugierte Fläche hat, die Abbildung der Lichtquelle aber, wie aus den dioptrischen Verhältnissen im Mikroskop leicht ersichtlich ist, wegen der Kleinheit des objektiven Sehfeldes unter kleinem Öffnungswinkel, aber wegen der großen Objektivapertur bis zu großen Bildwinkeln erfolgen kann, so werden in der zur Lichtquelle konjugierten Ebene, in welcher gleichzeitig das primäre Interferenzphänomen der Objektstruktur lokalisiert erscheint, von den geometrischen Aberrationen des Objektivs nur jene in nennenswerter Weise zur Auswirkung gelangen können, welche den Bildwinkel betreffen (Bildfeldkrümmung, Astigmatismus, Verzeichnung), nicht aber jene, welche die Apertur betreffen (sphärische Längsaberration, Koma). Da nun das im Bildraum des Objektivs ent-

---

[1]) M. J. Cross, Knowledge, S. 37, 1912; H. Siedentopf, ZS. f. wiss. Mikrosk. **32**, 16—33, 1915; M. Berek, ebenda **41**, 5—7, 1924.

[2]) Die Bedeutung des Tiefenauflösungsvermögens für die mikroskopische Abbildung wird an späterer Stelle behandelt werden.

stehende sekundäre Interferenzphänomen allein ableitbar ist aus den von der Öffnung der Objektivblende zugelassenen Anteilen des primären Interferenzphänomens, im übrigen ganz unter Abstraktion von den Eigenschaften des Objektivs, so können im sekundären Interferenzphänomen die Bildfehler des Objektivs nicht in weitergehendem Maße zur Auswirkung gelangen, als es bereits durch ihre Auswirkung im primären Interferenzphänomen gegeben ist. Es ist also zu erwarten, daß die Mängel im Korrektionszustand des Objektivs, soweit sie sphärische Längsaberration und mangelnde Isoplanasie (Koma) betreffen, für die sekundäre „Abbildung" ohne Belang sind: Man kann mit Hilfe von Objektiven mit einem solchen mangelhaften Korrektionszustand die schwierigsten Diatomeenstrukturen mittels sekundärer Interferenzen zur Darstellung bringen, „auflösen"; sobald man aber solche Objektive dazu benutzen will, wirkliche Abbildungen zu erzeugen, versagen sie vollkommen. A. Driesen[1]), welcher der sekundären Abbildung nach der Abbeschen Theorie eine ausführliche Untersuchung mit Bezug auf die Auswirkung des Korrektionszustandes der Objektive gewidmet hat, konnte in den durch sekundäre Interferenzen vermittelten Abbildungen in auffallend merklichem Grade nur den Einfluß der Petzvalschen Bildfeldkrümmung und in untergeordnetem Maße noch den Einfluß des Astigmatismus nachweisen, d. h. gerade die den Bildwinkel betreffenden Fehler. Die Bedeutung, welche E. Abbe der aplanatischen Korrektion der Mikroskopobjektive zugemessen hat, findet so ihre eigentliche Begründung erst auf der Grundlage der primären Abbildung.

So kennzeichnen also primäre (direkte) und sekundäre (indirekte) Abbildung zwei ganz verschiedene nicht nur Modalitäten, sondern auch Qualitäten der Abbildung.

Nach der Abbeschen Lehre kommen für alle nichtselbstleuchtenden Objekte ausnahmslos und einzig die Eigenschaften der sekundären Abbildung in Frage, für „Zaunpfähle, wie Bakterien, wie feinste Diatomeenstreifungen"[2]) und für jede Art der Beleuchtung. Bei sehr grobem Detail ist nur die Anzahl der zugelassenen Beugungsmaxima größer; hieraus resultiert lediglich ein höherer Ähnlichkeitsgrad zwischen sekundärem Interferenzphänomen und Objektstruktur, aber eine detailmäßige Beziehung zwischen dem im Mikroskop Gesehenen und dem Objekt im Sinne einer punktweisen Abbildung wie bei Selbstleuchtern bestehe in keinem Falle. Für die Wahl der zweckmäßigsten

[1]) A. Driesen, ZS. f. Phys. 18, 131—168, 1923.
[2]) E. Abbe, Ges. Abhandlungen, Jena, 1, 290, 1904 (1880).

Beleuchtungsverhältnisse im Hellfeld ergibt sich aus der Abbeschen Lehre folgende Konsequenz, die E. Abbe selbst wiederholt und ausdrücklich vertreten hat[1]) und seine Schule heute noch vertritt[2]): Da aus Formel (4) folgt, daß nur äußerst schiefe Beleuchtung $A_b = \mathfrak{A}_0$ den höchsten Ähnlichkeitsgrad vermittelt, so ist die gleichzeitige Benutzung eines Aperturbereiches von $A_b = 0$ bis $A_b = \mathfrak{A}_0$ notwendig weniger günstig als die Verwendung einer alleinigen äußerst schiefen Beleuchtung $A_b = \mathfrak{A}_0$, da im ersteren Falle Interferenzerscheinungen mit geringerer Objektähnlichkeit sich einer solchen mit der höchst erreichbaren Objektähnlichkeit überlagern und so das Bild höchstens verschlechtern und verwirren, gegenüber dem Fall, wenn nur das Bild mit der höchst erreichbaren Objektähnlichkeit allein zur Wirkung kommt. Um diese günstigste, äußerst schiefe Beleuchtung immer bequem realisieren zu können, hat E. Abbe den nach ihm benannten Beleuchtungsapparat konstruiert. Gemäß der Beziehung (5) für das im Dunkelfeld erreichbare „Auflösungsvermögen" führt die Abbesche Lehre zu der Folgerung: Das Auflösungsvermögen im Dunkelfeld steht bei gleicher Objektivapertur dem Auflösungsvermögen im Hellfeld bedeutend nach und eine Erhöhung der Objektivapertur im Dunkelfeld ist viel weniger ausgiebig als im Hellfeld.

Als experimentelle Bestätigung der Abbeschen Lehre gelten die sogenannten Diffraktionsversuche. Sie wurden sowohl von E. Abbe wie von seiner Schule stets als Beweise für die Richtigkeit seiner Lehre in Anspruch genommen, und die lehrmäßige Darstellung hält auch heute noch daran fest. Die theoretischen Grundlagen für die in seiner Lehre ausgesprochene ausnahmslose Sonderstellung der Abbildung von Nichtselbstleuchtern sah E. Abbe in der Besonderheit der Kohärenzverhältnisse, nach Maßgabe deren die Intensitätsberechnungen im Bildraum anders erfolgen müßten, je nachdem das Objekt selbstleuchtet oder nicht[3]).

Der Glaube an die Zulänglichkeit dieser experimentellen und theoretischen Grundlagen ist im Laufe der Zeit zu wiederholten Malen erschüttert worden. Aber diese Tatsache wird von den Standardwerken, auch den neuesten[4]), entweder ganz übergangen oder als unwesentlich hin-

---

[1]) E. Abbe, Ges. Abhandlungen, Jena, 1, 477, 1904 (1889).

[2]) S. Czapski und O. Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, 3. Aufl., Leipzig 1924, S. 485.

[3]) Vgl. E. Abbe (O. Lummer und F. Reiche), Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop, Braunschweig 1910; L. Dippel, Handbuch der allgemeinen Mikroskopie, Braunschweig 1882, insbesondere S. 89—161.

[4]) Z. B. S. Czapski und O. Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, Leipzig 1924, S. 480—487, insbesondere S. 484, 485.

gestellt, manchmal sogar im Sinne einer Bestätigung der Abbeschen Theorie gedeutet. Wir halten es daher für notwendig, einiges aufzuzählen:

Experimentelle Gegenbeweise: Beleuchtung im Hellfeld. Auf der Grundlage ihrer praktischen Erfahrungen haben erfahrene Mikroskopiker immer die von E. Abbe gegebenen Beleuchtungsvorschriften als irrig abgelehnt[1]). Schon H. Helmholtz[2]) hat die Beleuchtung mit voller Apertur als die erstrebenswerte normale bezeichnet, um das „sonst schwer zu übersehende Gewirr von Diffraktionen" zu vermeiden. Der bekannte Bakteriologe R. Koch[3]) hat ausdrücklich hervorgehoben, daß die Abbildungsqualitäten sich um so augenfälliger steigern, je mehr man von äußerst enger, zentraler oder schiefer Beleuchtung zur Verwendung eines möglichst umfassenden Aperturbereiches übergeht; nur die Rücksichtnahme auf die Unvollkommenheiten im Korrektionszustand der derzeitigen Objektive stünden dem im Wege, in jedem Einzelfall das Optimum der Abbildung durch Benutzung möglichst weitgeöffneter Strahlenkegel in der Beleuchtung zu erzielen.

Diffraktionsversuche. Bereits 1880 hat R. Altmann[4]) darauf hingewiesen, daß diese Versuche sich in gleicher Weise ausführen lassen, wenn man das von hinten erleuchtete Gitter durch ein glühendes Drahtgeflecht ersetzt. Scheinbar ohne Kenntnis dieser Arbeit hat später L. Mandelstam[5]) solche Versuche ausführlich an selbstleuchtenden Gittern wiederholt und die Beweiskraft der Diffraktionsversuche für die Abbesche Theorie als unhaltbar erwiesen.

Auflösungsvermögen. Aus dem Jahre 1924 liegt eine kurze Notiz von C. Beck[6]) vor, in der er bemerkt hat, daß nach seinen Beobachtungen das im Dunkelfeld erreichbare Auflösungvermögen nicht übereinstimme mit den Konsequenzen der Abbeschen Theorie (Formel 5). Zur selben Zeit wurde vom Verfasser[7]) ein zahlenmäßiger Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung erbracht.

Theoretische Gegenbeweise: Einstellfläche. Das Vorhandensein einer bevorzugten Einstellfläche bei jeder normalen mikroskopischen Beob-

---

[1]) St. Apáthy sagt sogar (Die Mikrotechnik, Braunschweig 1896, S. 510): „Ein Glück, daß sie" (die Praktiker) „die Anweisungen Abbes nie befolgt haben."

[2]) H. Helmholtz, Pogg. Ann., Jubelband 1874, S. 557—584.

[3]) R. Koch, Untersuchungen über die Ätiologie der Wundinfektionskrankheiten, Leipzig 1878.

[4]) R. Altmann, Arch. f. Anat. u. Entw., Anat. Abt., S. 361, 1880.

[5]) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. (4) **35**, 841—897, 1911.

[6]) C. Beck, The microscope, London, **2**, 125, 1924.

[7]) M. Berek, Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 143, 144, 1924.

achtung ist eine so triviale Erfahrung, daß E. Abbe selbst von vornherein prinzipiell nur die Helligkeitsverteilung in der nach den Regeln der geometrischen Optik zum Objekt konjugierten Ebene im Bildraum betrachtet hat[1]). Hier liegt aber zugleich eine große Lücke in der Abbeschen Theorie vor, indem nämlich die Einstellfläche, deren Existenz zwar bei der primären Abbildung sofort evident ist, bei der sekundären Abbildung aber erst deduziert werden müßte, von E. Abbe a priori in das Problem eingeführt wird. M. Wolfke[2]) hat nun an Beispielen gezeigt, daß bei der Abbildung eines Nichtselbstleuchters drei verschiedene Fälle auftreten können: Entweder ist keine Ebene im Bildraum als Einstellfläche für das Objekt bevorzugt, indem dann im Bildraum die Helligkeitsverteilung auf große Strecken hin denselben Grad der Objektähnlichkeit aufweist (vgl. z. B. Fig. 2a), oder aber es gibt periodisch aufeinanderfolgende Stellen längs der Mikroskopachse mit ähnlicher Helligkeitsverteilung zur Objektstruktur (vgl. z. B. Fig. 2b), oder aber drittens, es ist wie bei der Abbildung von Selbstleuchtern die zum Objekt nach den Regeln der geometrischen Optik konjugierte Fläche im Bildraum allein durch die in ihr herrschende Helligkeitsverteilung und Objektähnlichkeit als Einstellfläche bevorzugt (vgl. z B. Fig. 1). Welcher der drei Fälle im Einzelfalle vorhanden ist, hängt von der Strukturart, von der Beleuchtung sowie von der numerischen Apertur des abbildenden Objektivs ab. In der schon zitierten Arbeit von A. Driesen finden sich hierzu noch verschiedene diese Verhältnisse treffend illustrierenden Beobachtungen. So kann bei der Abbildung periodischer Strukturen unter den extremen Beleuchtungsbedingungen, von denen die Abbesche Lehre ausgeht, die zum Objekt konjugierte Bildebene nur mit Hilfe ultramikroskopischen Details, das zufällig der Objektstruktur anhaftet, gefunden werden, und die Auswirkung des Korrektionszustandes des Objektivs bei der Abbildung dieses Details ist eine ganz andere als in dem sekundären Interferenzphänomen der periodischen Struktur. Mit den drei Faktoren: Strukturart, Beleuchtung und Objektivapertur, welche M. Wolfke als maßgeblich für die Modalitäten der Abbildung eines Nichtselbstleuchters erkannt hat, werden wir uns später noch eingehender auseinanderzusetzen haben.

Äquivalenz. Der Anschauung, daß unter Umständen die optische Abbildung eines Nichtselbstleuchters sich in jeder Hinsicht so verhalten

[1]) Vgl. E. Abbe (O. Lummer und F. Reiche), Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop, Braunschweig 1910.

[2]) M. Wolfke, Ann. d. Phys. (4) **39**, 569—610, 1912; (4) **40**, 194—200, 1913.

müsse wie die eines Selbstleuchters, begegnen wir zum ersten Male schon im Jahre 1880 bei R. Altmann[1]); sogar periodische Strukturen besitzen nach seiner Ansicht bei geeigneter Beleuchtung alle Eigenschaften selbstleuchtender Objekte. Bemerkenswert ist, was 1896 Lord Rayleigh[2]) über die Funktionen des Kondensors sagt: „Der Mikroskopkondensor scheint also die Aufgabe zu haben, das Objekt gleichsam selbstleuchtend zu machen, um dadurch die scharfen Interferenzen zu vermeiden, welche bei Vorhandensein konstanter Phasenverknüpfungen sichtbar werden." Der erste wirkliche Äquivalenzbeweis stammt von L. Mandelstam[3]). Er konnte unter Voraussetzung bestimmter Struktureigenschaften zeigen, daß bei genügender Weite der Beleuchtungskegel die Intensitätsberechnung nach den Modalitäten der Abbildung eines Nichtselbstleuchters zu demselben Ergebnis für die Verhältnisse im Bildraum führt wie unter Annahme einer selbstleuchtenden Struktur. Damit war zum ersten Male einwandfrei gezeigt, daß die unbedingte Beachtung der Kohärenzverhältnisse, wie sie die Abbesche Theorie fordert, unter Umständen belanglos sein kann. Wenig später hat in vollkommener, bewußter Abkehr von den Fragen nach der Kohärenz M. v. Laue[4]) auf Grund einer sehr einfachen thermodynamischen Betrachtung nachgewiesen, daß die Abbildung eines nichtselbstleuchtenden Objektes von ganz beliebiger Struktur, vorausgesetzt, daß sie allseitig und gleichmäßig beleuchtet wird, in jeder Beziehung der Abbildung eines Selbstleuchters äquivalent ist.

Aus unseren einleitenden Betrachtungen wird erkannt worden sein, daß die Qualitäten einer primären Abbildung wesentlich höher sind als die eines sekundären Interferenzphänomens, eben weil im ersteren Falle das Objekt im wahren Sinne des Wortes abgebildet wird. Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß der praktische Mikroskopiker bemüht sein muß, nur solche Abbildungen nach Möglichkeit zu realisieren, die der primären möglichst weitgehend äquivalent sind. Doch sind solchem Streben Grenzen gesetzt: einmal durch die Tatsache, daß es mit technischen Schwierigkeiten verknüpft ist, eine allseitig gleichmäßige Beleuchtung im Mikroskop herzustellen, wie es nach M. v. Laue Voraussetzung für vollkommene Äquivalenz bei beliebigen Struktureigenschaften ist; ferner durch die Tatsache, daß unsere Objektive keine ideal korrigierten Systeme sind und

---

[1]) R. Altmann, Arch. f. Anat. u. Entw., Anat. Abt. 1880, insbesondere S. 163 bis 167, 176, 177.

[2]) J. W. Strutt, Scientific Papers, Cambridge 1903, IV, 242.

[3]) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. (4) **35**, 881—897, 1911.

[4]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **48**, 165—168, 1914.

wir uns demgemäß bemühen werden, das Wahrnehmbarwerden der Aberrationen innerhalb erträglicher Grenzen zu halten; schließlich aber durch die Notwendigkeit, auf den Kontrast im Bilde Rücksicht zu nehmen, um die Daseinsäußerungen von Objektdetail, das hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften gegenüber der Umgebung nur wenig differenziert ist, über die Schwelle der Wahrnehmbarkeit zu heben. Da wir gesehen haben, daß der gesamte Korrektionszustand des Objektivs nur bei einer primären Abbildung vollständig im Bilde zur Auswirkung gelangt, so ist es geradezu ein Prüfstein für die Leistungsfähigkeit des optischen Systems, und zwar der beste und einzig maßgebliche, bis zu welchem Grade sich die Bedingung für vollkommene Äquivalenz bei der Abbildung eines Nichtselbstleuchters realisieren läßt, ohne daß Mängel des Systems in bezug auf Korrektion, Zentrierung, Reflexfreiheit in Erscheinung treten [1]). Wie liegen nun die Verhältnisse in der mikroskopischen Praxis, hat die Abbildung im Mikroskop unter den normalen Arbeitsbedingungen vorwiegend die Eigenschaften einer primären Abbildung oder die eines sekundären Interferenzphänomens? Die Äquivalenzsätze von L. Mandelstam und M. v. Laue reichen zur Beantwortung dieser Frage nicht aus; denn sie stellen nur den Extremfall vollkommener Äquivalenz dem andern Extremfall, der die Basis der Abbeschen Lehre bildet, gegenüber. Die quantitative Erfassung der Übergänge ist, was wir benötigen, um feststellen zu können, ob vorwiegend bestimmte und welche Modalitäten vornehmlich für die Abbildung im Mikroskop in Frage kommen. Dann erst werden wir auch etwas Allgemeineres über das Auflösungsvermögen im Mikroskop aussagen können. Es erscheint mir gegenwärtig notwendig, gerade auch letzteres zu betonen, weil man neuerdings in der Literatur vielfach die Auflösungsgrenze nach einem von H. Siedentopf stammenden Schema [2]) unterschieden findet als sogenanntes Punktgesetz, Spaltgesetz und Gittergesetz, und zwar bei Hellfeld- und bei Dunkelfeldbeleuchtung. Dieses Schema halte ich für abwegig, denn es kommt für das Ausmaß des Bildinhaltes nicht in erster Linie darauf an, daß das Objekt z. B. ein Gitter ist und im Hellfeld betrachtet wird, sondern vielmehr darauf, mit welchem Aperturbereich das Objekt beleuchtet wird. Die Struktureigenschaften sind dann unter Umständen für die Modalitäten der Ab-

[1]) Die Überlegenheit der Apochromate und Fluoritsysteme gegenüber den Achromaten tritt so erst deutlich zutage, und man erkennt, daß die Vorzüge der beiden erstgenannten Objektivtypen nicht allein durch ihren besseren chromatischen, sondern ganz wesentlich auch durch ihren vorzüglichen sphärischen Korrektionszustand bedingt sind.

[2]) H. Siedentopf, Kolloid-ZS. **37**, 329, 1925.

bildung kaum von Belang [1]). Die Unterscheidung „Hellfeld" und „Dunkelfeld" schlechthin aber charakterisiert nichts, was irgendwie zu den Äquivalenzbetrachtungen angebbare Beziehungen hat.

Eine Möglichkeit, die Frage nach den unter normalen Arbeitsbedingungen vorwiegenden Eigenschaften der Abbildung zu beantworten, ist ohne weiteres gegeben, wenn wir von den Formeln ausgehen, mit deren Hilfe wir Intensitäten im Bildraum zu berechnen pflegen; wir sondern an einer Stelle des Bildraums die dort vorhandenen Schwingungen nach ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen Erregungszentren in der Lichtquelle, nach ihrer Kohärenz. Wir erhalten dann, schematisch angedeutet, folgende beiden Rechenvorschriften:

Für die Abbildung von Selbstleuchtern:

$$H \sim \int_{\text{Objekt}} \cdots \left\{ \mathfrak{A}\left(\int_{\text{Objektiv-apertur}} \cdots \right) \right\}^2, \tag{6}$$

worin $\mathfrak{A}(\ldots)$ die resultierende Amplitude der kohärenten, von einem Objektpunkt ausgehenden, durch die ganze Objektivöffnung zugelassenen, sich schließlich an beliebiger Stelle im Bildraum superponierenden Schwingungen bedeutet.

Für die Abbildung von Nichtselbstleuchtern:

$$H \sim \int_{\text{Lichtquelle}} \ldots \left\{ \mathfrak{A}\left(\int_{\text{Objektiv-apertur}} \cdots \int_{\text{Objekt}} \cdots \int_{\text{Kondensor-apertur}} \cdots \right) \right\}^2, \tag{7}$$

wo $\mathfrak{A}(\ldots)$ wieder die resultierende Amplitude der kohärenten, von einem Erregungszentrum in der Lichtquelle ausgehenden, an verschiedenen künstlichen Strahlenbegrenzungen und am Objekt gebeugten, durch die Objektivöffnung zugelassenen und schließlich an beliebiger Stelle im Bildraum sich superponierenden Schwingungen bedeutet [2]).

---

[1]) Z. B. gar nicht von Belang, wenn die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Äquivalenzsatzes nach M. v. Laue erfüllt sind.

[2]) Ob wir die unter die Integralzeichen zu setzenden Größen aus den Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes oder einfacher, unter Abstraktion von den Materialeigenschaften der Störungen des Feldes, allein aus dem Prinzip von der Interferenz der Elementarwellen ableiten, berührt unser Problem nicht; gleichgültig, ob wir die Berechnung von $\{\mathfrak{A}\ldots\}^2$ auf den zeitlichen Mittelwert der Feldintensitäten oder auf die Amplituden der resultierenden Schwingungszustände gründen, sollen beide Schemen (6) und (7) als wesentlich nur die Wahrung der Kontinuität der Kohärenzbeziehungen hervorkehren, indem $\{\mathfrak{A}\ldots\}^2$ das ganze räumliche Gebiet umfaßt, in welchem die von der Lichtquelle ausgehende Strahlung Störungen ihrer freien Ausbreitung erfährt. Jede Integration unter $\mathfrak{A}$ entspricht einer solchen Störung.

Die allgemeinen Bedingungen für die Identität von (6) und (7) anzugeben oder einen Maßstab ihres Unterschiedes auf allgemeiner Basis zu finden, dürfte nicht ganz einfach sein. Aber die Natur des Problems bedingt es gar nicht von vornherein, daß wir uns durchaus auf zwei verschiedene Rechenvorschriften stützen müssen, sondern das ist nur eine Folge der eigentümlichen Art, wie wir der Verschiedenheit der Kohärenzverhältnisse Rechnung zu tragen gewohnt sind. Beide Formeln haben schließlich ein und dieselbe gemeinsame Grundlage, nämlich das allgemeine Gesetz von der einfachen, ungestörten Superposition von Schwingungen; und nach diesem ist die resultierende Intensität, gleichgültig, ob es sich um kohärente oder um inkohärente oder eine Vielheit beiderlei Schwingungen handelt, immer gegeben durch [1]):

$$\overline{H \sim \sum_{\nu} (A_\nu)^2 + 2 \sum_{\nu}^{p,q} A_p A_q \cos 2\pi \left(\frac{r_p - r_q}{\lambda} + \delta_p - \delta_q \right)}^{t_1 \qquad\qquad t_2}. \quad (8)$$

Zur Berechnung von H müssen jetzt aber die Kohärenzverhältnisse in dem Ansatz von A und δ für jede einzelne Schwingung berücksichtigt werden. Es ist ja der Vorteil jener anderen Berechnung gemäß (6) bzw. (7), daß man dort die Schwingungen von vornherein nach kohärenten Gruppen zusammengefaßt hat und dann zwar zwei verschiedene Rechenvorschriften benutzen muß, aber in jeder mit zeitlich konstanten Werten von A und δ operieren kann. Den für (8) erforderlichen Ansatz von A und δ kennen wir bereits aus unseren Überlegungen in Teil I und II [2]):

$$A = \psi(t)\, e^{-\alpha t}; \qquad \delta = \chi(t), \quad (9)$$

wo $\psi(t)$ und $\chi(t)$ unstetige Funktionen sind, derart, daß beide periodisch dieselbe Zeit $\mathfrak{T}$ hindurch konstant sind, dann aber regellos andere Werte annehmen, die sie wiederum die Zeit $\mathfrak{T}$ hindurch konstant innehalten usw. Mit einem solchen Ansatz (9) wird zunächst für inkohärente Schwingungen der zeitliche Mittelwert der zweiten Summe in (8) Null. Für kohärente Schwingungen dagegen wird der zeitliche Mittelwert dieser zweiten Summe

$$\sum_{\text{koh}}^{p,q} \frac{\mathfrak{T} - \frac{r_p - r_q}{c}}{\mathfrak{T}} \overline{A_p}^{t_1\ t_2}\ \overline{A_q}^{t_1\ t_2} \cos 2\pi \frac{r_p - r_q}{\lambda},$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet; denn die Phasenverknüpfung der kohärenten Schwingungen ist zufolge des Ansatzes (9) nicht beliebig

[1]) Vgl. hierzu M. Berek, ZS. f. Phys. **36**, 679, 1926.
[2]) Derselbe, ebenda **36**, 675—688, 824—838, 1926.

dauernd, sondern nur periodisch, nämlich während der Zeitintervalle $\mathfrak{T} - \frac{r_p - r_q}{c}$, konstant [1]). Nun sind aber im Mikroskop die Wegdifferenzen $r_p - r_q$ immer außerordentlich klein gegenüber der maximalen Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$; also können wir unbedenklich $\frac{r_p - r_q}{c}$ gegenüber der Verweilzeit $\mathfrak{T}$ vernachlässigen und erhalten:

$$H \sim \sum_{\text{ink}} \left\{ \sum_{\text{koh}} \overline{A^2} + 2 \sum_{\text{koh}} {}_{p,q} \, \overline{A}_p \, \overline{A}_q \cos 2\pi \frac{r_p - r_q}{\lambda} \right\}. \qquad (10)$$

Diese Bedingung ist eine gemeinsame Darstellung von (6) und (7); aber hier, in (10), ist noch nicht darüber verfügt, wo letzten Endes die

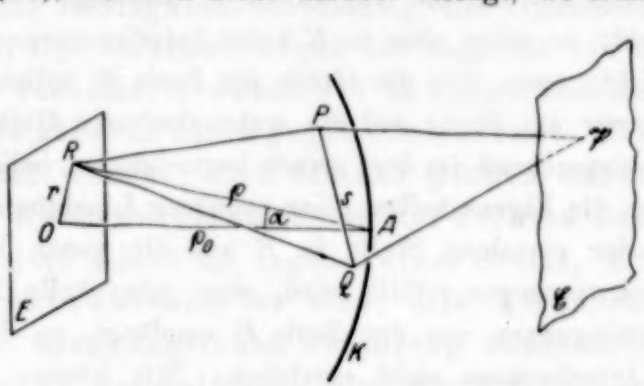


Fig. 3. Bestimmung der Wegdifferenz.

„kohärenten" und „inkohärenten" Schwingungen ihren Ursprung herleiten, und das ist, wie sich zeigen wird, gerade ein Vorteil der Form (10).

Wir fügen jetzt eine Hilfsbetrachtung ein: E (Fig. 3) sei eine Ebene, darin O ein Koordinatenanfangspunkt und um diesen mit dem Radius ϱ_0 eine Kugel K beschrieben. In der Ebene E betrachten wir einen Punkt R mit dem Abstand r von O und den Koordinaten $x, y, (z = 0)$; auf der Kugelfläche K betrachten wir zwei Punkte P und Q mit den Koordinaten ξ_p, η_p, ζ_p bzw. ξ_q, η_q, ζ_q. Wir berechnen den Unterschied der Weglängen $RP - RQ$. Es ist, wenn $\varrho = RA$ ist:

$$RP - RQ = \sqrt{\varrho^2 - 2(x\xi_p + y\eta_p)} - \sqrt{\varrho^2 - 2(x\xi_q + y\eta_q)}.$$

Ist nun $x\xi + y\eta$ klein gegen ϱ, so wird

$$RP - RQ = \frac{x(\xi_q - \xi_p) + y(\eta_q - \eta_p)}{\varrho}.$$

[1]) Siehe hierzu Teil I und II.

Führen wir dann eine Drehung des Koordinatensystems aus, so daß $y = 0$, also $x \equiv r$ wird, so folgt

$$RP - RQ = \frac{r(\xi_q - \xi_p)}{\varrho} = (\xi_q - \xi_p) \sin \alpha,$$

wenn α den Winkel bedeutet, unter dem r von A gesehen wird. Ferner ist $\xi_q - \xi_p$ nichts anderes als die Projektion der Strecke $PQ = s$ auf die Ebene des Winkels α; bezeichnen wir diese Projektion mit s_a, so wird schließlich die auf Luft bezogene Wegdifferenz

$$n(RP - RQ) = s_a n \sin \alpha = s_a \cdot \mathfrak{A}, \tag{11}$$

wenn $\mathfrak{A}$ die dem Winkel α entsprechende numerische Apertur bedeutet.

Wir nehmen nun an, die Kugelfläche K empfange von der Basis E irgendwie Licht; es seien aber in K keine Interferenzen wahrnehmbar, auch dann nicht, wenn man die Größe der Basis E beliebig verändert. Dann können wir mit Bezug auf die wahrnehmbaren Helligkeiten in K der Basis E, entsprechend der dort gerade herrschenden, beliebigen Helligkeitsverteilung, die Eigenschaften einer primären Lichtquelle zusprechen, indem von jeder einzelnen Stelle in E aus die ganze Fläche K mit kohärenten Schwingungen erfüllt wird, aber jede Stelle in K nur inkohärente Schwingungen von der Basis E empfängt, so daß eben in K beobachtbare Interferenzen nicht entstehen. Wir können so immer die Amplituden in K darstellen, ohne jemals mit der Erfahrung in Widerspruch zu kommen; es fragt sich aber, ob dasselbe auch für die Phasen gilt. Hierzu betrachten wir die Helligkeitsverteilung auf einer weiteren Fläche $\mathfrak{E}$. Wir denken uns ferner auf die Kugelfläche K eine Struktur gebracht, z. B. eine Blende oder irgend ein Objekt, und die Basis E so weit verkleinert, bis auf $\mathfrak{E}$ Interferenzen auftreten. Da nach Voraussetzung in K unter keinen Umständen Interferenzen wahrnehmbar sind, sind die auf $\mathfrak{E}$ beobachtbaren Interferenzen typisch für die Struktur des Objektes in K. Es sind also längs K kohärente Schwingungen vorhanden, die in jedem Punkte $\mathfrak{P}$ auf $\mathfrak{E}$ interferieren. Greifen wir zwei beliebige Stellen P und Q auf K heraus, so lassen sich die Amplituden A_p und A_q der zugehörigen, in $\mathfrak{P}$ interferierenden Schwingungen aus denen in P und Q bestimmen; diese letzteren sind aber nach dem früheren ableitbar aus ein und derselben in der Basis E resultierenden Schwingung. Der Wegunterschied $r_p - r_q$ der beiden über P und Q laufenden, in $\mathfrak{P}$ interferierenden Schwingungen aber setzt sich zusammen aus $P\mathfrak{P} - Q\mathfrak{P}$ plus dem Wegunterschied, den diese beiden Schwingungen bereits in P und Q hatten. Woher diese Schwingungen stammen, wissen

wir nicht; aber das ist auch ganz gleichgültig, denn ihre Wegdifferenz von ihrem Ursprung bis P bzw. Q ist nach (11) bis auf Größen höherer Ordnung unabhängig vom Ort der Lichtquelle und nur eine Funktion des Abstandes $PQ = s$ und der Beleuchtungsapertur $\mathfrak{A}$. Wenn wir jetzt die Formel (10) auf die Helligkeitsverteilung in $\mathfrak{E}$ anwenden, so werden also alle in diese Formel eingehenden Größen A_p, A_q, $r_p - r_q$, obwohl sie durch den Index „koh" charakterisiert wurden, unabhängig von der Lage und den Eigenschaften der wirklichen primären Lichtquelle darstellbar, und abhängig allein von der Helligkeitsverteilung in der geometrisch-optischen Basis E zu K, von der Beleuchtungsapertur in K und von den Strukturdimensionen in K. Wir erhalten so den Satz:

I. Für die Helligkeitsverteilung, die irgendwo aus Interferenzen zufolge Behinderungen der ungestörten Ausbreitung des Lichtes resultiert, wobei die in Frage kommenden Gangunterschiede als sehr klein gegen die maximale Kohärenzlänge vorausgesetzt werden, sind bis auf Größen höherer Ordnung die wahren Kohärenzverhältnisse des Lichtes belanglos, und es genügt, dem Licht an irgend einer Stelle, wo noch keine Interferenzen wahrnehmbar sind, alle Eigenschaften einer natürlichen, ursprünglichen Strahlung zuzuschreiben, indem die zugehörige geometrische Basis als Ausgangsstelle von primären Wellen, als fiktive Lichtquelle angesehen wird, entsprechend der in dieser Basis gerade herrschenden Lichtverteilung, unbekümmert darum, woher das Licht wirklich stammt und welche Veränderungen es bereits erlitten hat[1]).

Die letzte Begründung für die Möglichkeit, so ganz von den wahren Kohärenzverhältnissen abstrahieren zu können, scheinen mir die rein nach statistischen Methoden erfaßbaren thermodynamischen Eigenschaften der Strahlung zu sein, die durch die Fragen nach der Reversibilität oder Irreversibilität der Vorgänge gekennzeichnet werden[2]).

Da wir bei der mikroskopischen Beobachtung immer eine gleichmäßige Beleuchtung des Präparates fordern, ist Satz I zum mindesten immer auf die Objektebene als gleichmäßig beleuchtete Fläche anwendbar;

---

[1]) Dieser Satz ist schon in Teil III (M. Berek, ZS. f. Phys. **37**, 387—394, 1926) für ein spezielles Beispiel auf anderem Wege gefunden worden.

[2]) Vgl. hierzu M. Planck, Ann. d. Phys. (4) **1**, 719, 1900. M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 467—475, 1909, woselbst ausführlich weitere Literaturangaben.

wir können also für die Helligkeitsverteilung im Bildraum des Objektivs an Stelle von (7) immer die einfachere Formel

$$H \backsim \int_{\substack{\text{Kondensor-}\\\text{apertur}}} \cdots \left\{\mathfrak{A}\left(\int_{\substack{\text{Objektiv-}\\\text{apertur}}} \cdots \int_{\text{Objekt}} \cdots\right)\right\}^2 \tag{7a}$$

benutzen, in der jetzt auf die Lichtquelle Bezügliches nicht mehr enthalten ist.

Wenn aber des weiteren die Beleuchtungsverhältnisse und die Art der Objektstruktur so beschaffen sind, daß auch in der Eintrittspupille des Mikroskopobjektivs Interferenzen nicht wahrnehmbar sind, so können wir mit demselben Recht Satz I so anwenden, daß wir K in Fig 3 mit der Eintrittspupille des Objektivs identifizieren. Die geometrisch-optische Basis E hierzu, die die Lichtquelle fiktiv vertritt, ist aber dann das Objekt selbst: Dieses verhält sich also in bezug auf das in der Ebene $\mathfrak{E}$, d. h. an beliebiger Stelle im Bildraum des Objektivs resultierende Interferenzphänomen ganz wie ein Selbstleuchter, und (10) geht in (6) über. So liefert uns Satz I sofort die Äquivalenzbedingung in folgender einfacher Form:

II. Ein beliebiger Nichtselbstleuchter wird mit derjenigen Apertur des Objektivs wie ein Selbstleuchter abgebildet, innerhalb deren das vom Objekt erzeugte Interferenzphänomen bei gegebener Beleuchtung über die ganze Objektivöffnung völlig gleichmäßig dissonant erscheint.

So wird der Dissonanzgrad des primären Interferenzphänomens zum Maßstab des Äquivalenzgrades. Um diesen letzteren zu bestimmen, brauchen wir nur die Helligkeitsverteilung in der Eintrittspupille des Objektivs zu berechnen, gemäß

$$H_{\text{E. P.}} \sim \int_{\substack{\text{Kondensor-}\\\text{apertur}}} \cdots \left\{\mathfrak{A}\left(\int_{\text{Objekt}} \cdots\right)\right\}^2, \tag{12}$$

hieraus das Maximum und Minimum von $H_{\text{E. P.}}$ abzuleiten, dann mißt

$$K = \left(\frac{H_{\max} - H_{\min}}{H_{\max} + H_{\min}}\right)_{\text{E. P.}} \tag{13}$$

den Grad der Konsonanz des primären Interferenzphänomens, soweit dieses durch die Größe der Eintrittspupille des Objektivs zur Bildwirkung zugelassen wird. Ist $H_{\max} = H_{\min}$, so wird $K = 0$, und das bedeutet den Grenzfall der Abbildung, in dem das Objekt wie ein Selbstleuchter abgebildet wird. Wir wollen eine solche Abbildung wegen der extremen

Dissonanz des zugehörigen primären Interferenzphänomens selber kurz als extrem dissonante Abbildung bezeichnen. Die Auflösungsgrenze bei einer solchen Abbildung wird im Hell- und Dunkelfeld durch (1) gegeben. Bestehen aber in der Eintrittspupille des Objektivs so scharfe Interferenzen, daß $H_{\min} = 0$ wird, so ist $K = 1$, und das bedeutet Abbildung des Objektes ganz nach den Modalitäten der Abbeschen Lehre. Eine solche Abbildung wollen wir als extrem konsonante bezeichnen; die zugehörige Auflösungsgrenze ist (4) bzw. (5).

So handelt es sich bei der Frage nach den Modalitäten der optischen Abbildung von Nichtselbstleuchtern nicht nur nicht in dem Spezialfalle der Äquivalenzsätze, sondern allgemein in keinem Falle notwendig um Kohärenzfragen, als vielmehr um Fragen, welche lediglich Konsonanz bzw. Dissonanz des Lichtes betreffen.

Das Ergebnis der Bestimmung des Konsonanzgrades K gemäß (12), (13) ist in einigen Spezialfällen sofort zu übersehen:

Ultramikroskopisches Detail erzeugt bei jeder Art der Beleuchtung ein hinreichend dissonantes primäres Interferenzphänomen: Die Abbildung solchen Details kann also immer als der Selbstleuchterabbildung äquivalent angesehen werden.

Durch Anwendung großer Beleuchtungsapertur $A_b > A_0$ kann man das primäre Interferenzphänomen jeder beliebigen Struktur völlig dissonant machen: So folgen die Äquivalenzsätze von L. Mandelstam und M. v. Laue.

Ist die Objektstruktur sehr grob (z. B. ein sehr weiter Spalt), so macht zwar bereits eine kleine Beleuchtungsapertur das primäre Interferenzphänomen dissonant; bei großer Objektivapertur aber bleiben $H_{\max}$ und $H_{\min}$ noch sehr verschieden: Daher ist die Abbildung eines solchen Objekts entsprechend Satz II einer Selbstleuchterabbildung nur bei derjenigen Objektivapertur äquivalent, die etwa der Weite der Beleuchtungskegel entspricht. Solche sehr grobe Strukturen interessieren aber bei der mikroskopischen Beobachtung weniger, und für die feineren, im eigentlichen Sinne mikroskopischen Strukturen liegen die Verhältnisse wesentlich anders.

Als ein Beispiel für mikroskopisches Detail behandeln wir ein Objekt, das aus zwei parallelen, sehr feinen Spalten mit dem Abstand s besteht, wie wir es in den vorbereitenden Betrachtungen in Teil III betrachtet haben. Identifizieren wir die dortige Aufebene mit der Eintrittspupille des Objektivs, so erhalten wir gemäß III, (5), wenn wir uns auf

die Anwendung monochromatischen Lichtes beschränken und belanglose Proportionalitätsfaktoren fortlassen:

$$H_{\text{E. P.}} \sim x_2 - x_1 + \frac{r_0}{\pi s}\,\lambda \cos \pi \frac{G_2 + G_1 + 2\,\Gamma}{\lambda} \sin \pi \frac{G_2 - G_1}{\lambda}. \qquad (14)$$

Nun sind aber nach (11) die Gangunterschiede:

$$n\,G_2 = s\,A_2; \quad n\,G_1 = s\,A_1; \quad n\,\Gamma = s\,\mathfrak{A},$$

wenn A_2, A_1, $\mathfrak{A}$ die numerischen Aperturen bedeuten, unter denen die Stellen 2 bzw. 1 in der Kondensoraperturebene, bzw. der Aufpunkt in der Objektiveintrittspupille von der Mitte von s aus erscheinen. Für s wollen wir ein rationelles Maßsystem einführen, indem wir setzen:

$$s = \sigma \frac{\lambda_0}{\mathfrak{A}_0}, \qquad (15)$$

worin $\mathfrak{A}_0$ die numerische Apertur des abbildenden Objektivs und σ die Maßzahl von s in Längeneinheiten $\frac{\lambda_0}{\mathfrak{A}_0}$ bedeuten. Wir erhalten dann an Stelle von (14), wenn wir beachten, daß $n\lambda = \lambda_0$ und $n(x_2 - x_1) = r_0(A_2 - A_1)$ ist:

$$H_{\text{E. P.}} \sim A_2 - A_1 + \frac{\mathfrak{A}_0}{\pi\sigma} \cos \pi\sigma \frac{A_2 + A_1 + 2\,\mathfrak{A}}{\mathfrak{A}_0} \sin \pi\sigma \frac{A_2 - A_1}{\mathfrak{A}_0}. \qquad (16)$$

Haben wir es statt mit einem kontinuierlichen Aperturbereich $A_2 - A_1$ der Beleuchtung mit zwei solchen Bereichen $A_2 - A_1$ und $A_4 - A_3$ zu tun, so brauchen wir in (16) zur rechten Seite nur noch einmal den entsprechenden Ausdruck für A_4, A_3 als Summand hinzuzufügen.

Für die Beleuchtungsbedingungen im Mikroskop kommen praktisch nur die Fälle in Frage:

$A_4 - A_3 = A_2 - A_1$, d. h. symmetrische Beleuchtung,

$A_4 - A_3 = 0$, d. h. einseitig schiefe Beleuchtung.

1. Symmetrische Beleuchtung. Wir schreiben:

$$A_4 + A_3 = -(A_2 + A_1) = 2\,\bar{A}_b,$$
$$A_4 - A_3 = A_2 - A_1 = 2\,\Delta A_b,$$

wo $\bar{A}_b$ die mittlere Apertur der Beleuchtung ist, deren Grenzen durch $\pm(\bar{A}_b + \Delta A_b)$ und $\pm(\bar{A}_b - \Delta A_b)$ gegeben sind. Wir erhalten dann aus (16):

$$H_{\text{E. P.}} \sim 4\,\Delta A_b + \frac{\mathfrak{A}_0}{\pi\sigma} \sin 2\pi\sigma \frac{\Delta A_b}{\mathfrak{A}_0} \left\{ \cos 2\pi\sigma \frac{\mathfrak{A} - \bar{A}_b}{\mathfrak{A}_0} + \cos 2\pi\sigma \frac{\mathfrak{A} + \bar{A}_b}{\mathfrak{A}_0} \right\}$$
$$\sim 4\,\Delta A_b + \frac{2\,\mathfrak{A}_0}{\pi\sigma} \sin 2\pi\sigma \frac{\Delta A_b}{\mathfrak{A}_0} \cos 2\pi\sigma \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{A}_0} \cos 2\pi\sigma \frac{\bar{A}_b}{\mathfrak{A}_0}.$$

Bei gegebenen Werten von ΔA_b, $\overline{A}_b$ und A_0 ergeben sich Extremwerte von H für

$$2\pi\sigma\frac{A}{A_0} = \mu\pi; \quad (\mu = 0, 1, 2 \ldots), \text{ d. h. für } \quad A = \frac{\mu A_0}{2\sigma}.$$

Der eine dieser Spezialwerte ist $A = 0$. Ist $\frac{A_0}{2\sigma} \leqq A_0$, d. h. $\sigma \geqq \frac{1}{2}$, so liegen im Bereich der Eintrittspupille immer zwei Spezialwerte A, die $\cos 2\pi\sigma\frac{A}{A_0} = +1$ bzw. -1 ergeben; dann ist in der Bezeichnungsweise von I, (3):

$$(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min} = \frac{4A_0}{\pi\sigma}\left|\sin 2\pi\sigma\frac{\Delta A_b}{A_0}\cos 2\pi\sigma\frac{\overline{A}_b}{A_0}\right|.$$

$$(\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min} = 0,$$

$$H_{\text{Diss}} = 4\Delta A_b.$$

Hiermit erhalten wir

$$K = \frac{\left|\sin 2\pi\sigma\frac{\Delta A_b}{A_0}\cos 2\pi\sigma\frac{\overline{A}_b}{A_0}\right|}{2\pi\sigma\frac{\Delta A_b}{A_0}}. \tag{17}$$

Den Fall $\sigma < \frac{1}{2}$ brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da er immer ultramikroskopisches Detail betrifft, das, da es nicht auflösbar ist, so abgebildet wird, wie es der Maßzahl $\sigma = 0$ entspricht, d. h. extrem dissonant[1]). Die Formel (17) betrifft im übrigen sowohl die symmetrische Hellfeldbeleuchtung wie die symmetrische Dunkelfeldbeleuchtung.

Im Spezialfall zentraler Beleuchtung wird $\overline{A}_b = 0$ und $\Delta A_b \equiv A_b$, wenn A_b den Höchstwert der numerischen Apertur der Beleuchtung mißt. Dann folgt aus (17):

$$K = \frac{\left|\sin 2\pi\sigma\frac{A_b}{A_0}\right|}{2\pi\sigma\frac{A_b}{A_0}}. \tag{18}$$

---

[1]) Für $\sigma < \frac{1}{2}$ ergibt sich

$$K = \frac{\sin^2\pi\sigma}{\frac{2\pi\sigma\frac{\Delta A_b}{A_0}}{\sin 2\pi\sigma\frac{\Delta A_b}{A_0}\cos 2\pi\sigma\frac{\overline{A}_b}{A_0}} + \cos^2\pi\sigma}.$$

Für $\sigma = 0$ folgt hieraus $K = 0$.

2. Einseitig schiefe Beleuchtung. Setzen wir in Formel (16)

$$A_2 - A_1 = 2\,\Delta A_b,$$
$$A_2 + A_1 = 2\,\overline{A}_b,$$

so ergeben sich bei gegebenen Werten von ΔA_b, $\overline{A}_b$ und A_0 Extremwerte von H für

$$A = \frac{\mu A_0}{2\sigma} - \overline{A}_b; \quad (\mu = 0, 1, 2 \ldots).$$

Solange $|\overline{A}_b| \leqq 2 A_0$ ist, liegen für $\sigma \geqq \frac{1}{2}$ stets mindestens zwei aufeinanderfolgende dieser Spezialwerte A innerhalb des Bereiches der Eintrittspupille. Dann wird

$$(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min} = \frac{2 A_0}{\pi\sigma}\left|\sin 2\pi\sigma\,\frac{\Delta A_b}{A_0}\right|,$$
$$(\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min} = 0,$$
$$H_{\text{diss}} = 2\,\Delta A_b$$

und hiermit

$$K = \frac{\left|\sin 2\pi\sigma\,\frac{\Delta A_b}{A_0}\right|}{2\pi\sigma\,\frac{\Delta A_b}{A_0}}. \tag{19}$$

Diese Formel betrifft ebenfalls sowohl einseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung wie einseitig schiefe Dunkelfeldbeleuchtung, letztere aber nur bis zur Grenze $|\overline{A}_b| \leqq 2 A_0$. Diese Grenze umschließt aber gerade die in der Praxis wichtigen Fälle. Der Fall $\sigma < \frac{1}{2}$ erledigt sich wie oben.

Wir geben nun die Auswertung dieser Formeln wieder (Fig. 4 bis 7). Die Ordinaten messen den Konsonanzgrad, die Abszissen geben die Maßzahlen σ.

Zentrale symmetrische Beleuchtung [Formel (18), Fig. 4]. Hier sind diejenigen Bereiche, in denen das Objekt ganz überwiegend ($K > \frac{2}{3}$) in Übereinstimmung mit der Abbeschen Lehre abgebildet wird, schwarz gekennzeichnet; die Bereiche ($\frac{1}{3} < K < \frac{2}{3}$), in denen weder vorwiegend Übereinstimmung mit der Abbeschen Lehre, noch überwiegend Äquivalenz mit einer Selbstleuchterabbildung besteht, sind schraffiert; die ganz überwiegend dissonanten Bereiche ($K < \frac{1}{3}$) sind hell. Die jedem Diagramm beigegebene Zusatzfigur stellt die relative Öffnung $\frac{A_b}{A_0}$ der Beleuchtungskegel dar, wie sie erscheint, wenn man das Okular des Mikroskops entfernt und in den Tubus blickt.

Das Teilbild a) stellt den Grenzfall unendlich kleiner Beleuchtungsapertur dar. Nur das Detail $\sigma < \frac{1}{2}$, d. h. ultramikroskopisches Detail, wird dissonant abgebildet, alles andere extrem konsonant, d. h. nach der Abbeschen Lehre. Wir haben schon an früherer Stelle darauf hingewiesen, daß es interessant ist, zu beobachten, daß bei dem Versuch, solche extremen Beleuchtungsverhältnisse zu realisieren, die nach den Regeln der geometrischen Optik zum Objekt konjugierte Bildebene nur noch gefunden werden kann mit Hilfe ultramikroskopischen, d. h. dissonant abgebildeten Details. Alles andere Detail hat keine bevorzugte Einstellebene, es wird gar nicht im wahren Sinne des Wortes abgebildet, sondern liefert eine afokale sekundäre Interferenzerscheinung.

Das wird aber sofort ganz anders, wenn die Beleuchtungsapertur einen höheren Wert annimmt. Schon der Übergang von $\frac{A_b}{A_0} \neq 0$ zu $\frac{A_b}{A_0} = \frac{1}{8}$ führt tief einschneidende Veränderungen herbei (Teilbild b). Eine vorwiegend konsonante Abbildung besteht für unser Objekt nur noch, wenn seine Maßzahl in den kleinen Bereich $\frac{1}{2} < \sigma < 2$ fällt. Objekte unserer Art mit Maßzahlen $\sigma \geqq 3$ hingegen werden überwiegend nach den Modalitäten eines Selbstleuchters abgebildet. Wenn E. Abbe gelegentlich die Allgemeingültigkeit seiner Lehre drastisch dadurch gekennzeichnet hat, daß er für Zaunpfähle dieselben Abbildungsmodalitäten forderte wie für feinstes mikroskopisches Detail, so läßt sich die Unrichtigkeit dieser Ansicht nicht besser einsehen als an Hand vorliegender Figur. Für $\frac{A_b}{A_0} = \frac{1}{4}$ (Teilbild c) umfaßt die vorwiegend konsonante Abbildung nur noch den schmalen Bereich $\frac{1}{2} < \sigma < 1$; für $\frac{A_b}{A_0} = \frac{1}{2}$ (Teilbild d) wird gar kein Objekt solcher Art mehr vorwiegend nach der Abbeschen Lehre abgebildet; für $\frac{A_b}{A_0} > \frac{1}{2}$ (Teilbilder e und f) wird ein solches Objekt bei jeder Maßzahl σ praktisch vollkommen wie selbstleuchtend abgebildet. In den Handbüchern der praktischen Mikroskopie findet man häufig, ohne nähere Begründung, die Anweisung gegeben, die Öffnung der Beleuchtungskegel auf etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ der Objektivapertur zu bemessen. Man sieht, daß der Praktiker für unser Objekt so Abbildungen realisiert, die praktisch vollkommen einer Selbstleuchterabbildung äquivalent sind, und daß er dann diejenigen Beleuchtungsverhältnisse, unter denen die Abbesche Lehre gilt, im Interesse der Bildqualität gerade vermeidet.

Einseitig schiefe Beleuchtung [Formel (19)]. Dieser Fall läßt sich sehr einfach erledigen, da die Formeln (19) und (18) formal gleich sind, indem sowohl A_b in (18) wie ΔA_b in (19) die halbe Öffnung des beleuchtenden Strahlenkegels bedeuten. Es gelten also auch für beliebig

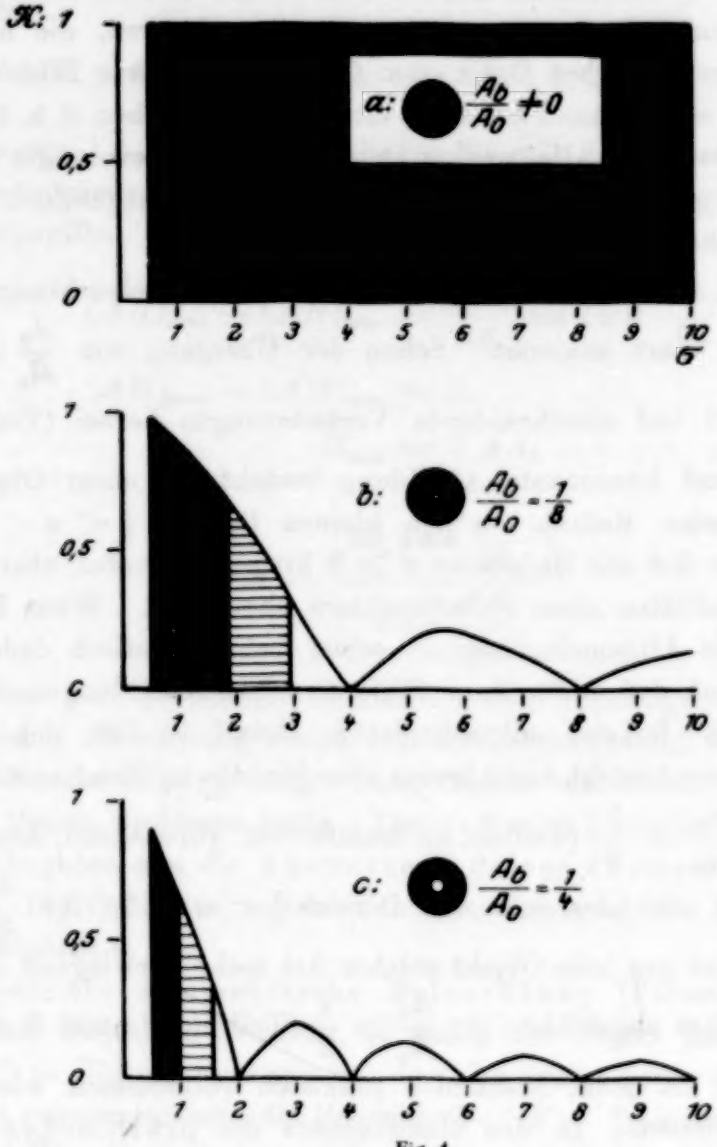


Fig. 4.

Konsonanzgrad des primären Interferenzphänomens bei zentraler Beleuchtung.

einseitige schiefe Beleuchtung die Darstellungen der Fig. 4 unverändert: wir können in den Zusatzfiguren der Diagramme den Aperturkreis der Beleuchtung beliebig seitlich, exzentrisch, verschoben denken, und zwar bis zum Betrage $\pm 2 A_0$ vom Zentrum aus. Änderungen im Verlaufe von K ergeben sich dann nur für Maßzahlen $\sigma < \frac{1}{3}$; diese sind aber für

die Ziele der vorliegenden Untersuchung belanglos. Wir können hier eine nicht uninteressante allgemeinere Folgerung anknüpfen, die der Abbeschen Lehre durchaus widerspricht: Wenn irgend ein Detail bei beliebiger Objektivapertur extrem dissonant abgebildet wird, regelt sich das Auf-

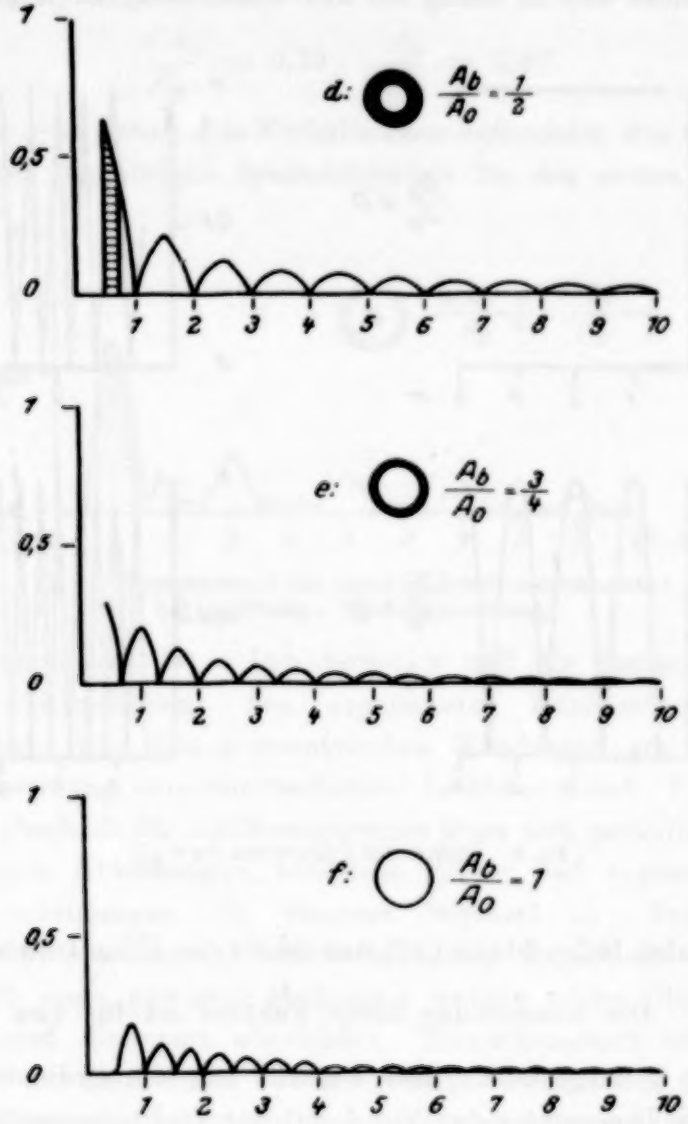


Fig. 4.
Konsonanzgrad des primären Interferenzphänomens bei zentraler Beleuchtung.

lösungsvermögen nach Formel (1). Da sich aber dann der Konsonanzcharakter beim Übergang von zentraler zu schiefer Beleuchtung gar nicht mehr ändert, gilt für das dissonant abgebildete Detail auch bei äußerst schiefer Hellfeldbeleuchtung die Auflösungsgrenze entsprechend Formel (1). Es hat also keinen Sinn, bei der extrem dissonanten Abbildung statt

zentraler Beleuchtung äußerst schiefe zu benutzen. Eine Erhöhung der „Auflösungsgrenze" tritt nur für konsonante Abbildungen durch Übergang von zentraler zu schiefer Beleuchtung auf.

Symmetrische schiefe Beleuchtung [Formel (17), Fig. 5 bis 7]. Sie unterscheidet sich in bezug auf den Konsonanzgrad K gegenüber der

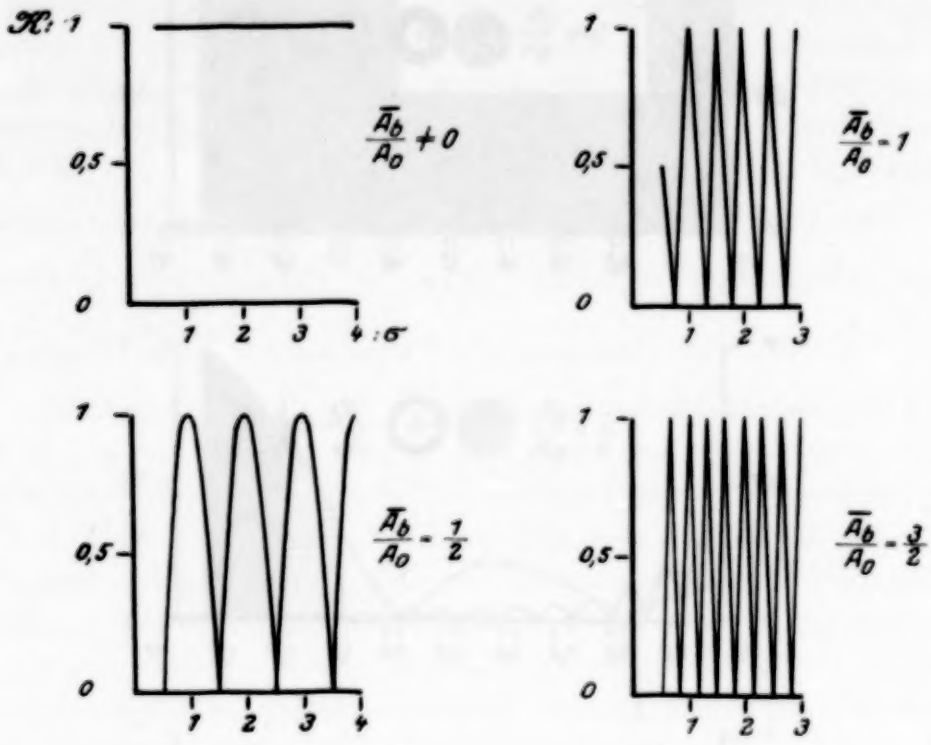


Fig. 5. Einfluß des Faktors $\cos 2\pi\sigma \frac{\bar{A}_b}{A_0}$.

einseitig schiefen Beleuchtung (19) nur durch das Hinzutreten des Faktors $\cos 2\pi\sigma \frac{\bar{A}_b}{A_0}$. Die Auswirkung dieses Faktors ist für vier verschiedene Fälle in Fig. 5 dargestellt. Man braucht nur die Ordinaten in einem beliebigen der Diagramme der Fig. 4 mit den Ordinatenwerten einer der Fig. 5 zu multiplizieren, um die Verhältnisse bei symmetrischer schiefer Beleuchtung für verschiedene $\frac{\Delta A_b}{A_0}$ und $\frac{\bar{A}_b}{A_0}$ zu erhalten. Man erkennt sofort: Die symmetrische schiefe Beleuchtung macht die ganze Abbildung gegenüber der einseitig schiefen Beleuchtung dissonanter. Es genügt, die Darstellung im einzelnen für je ein Beispiel bei Hellfeldbeleuchtung und bei Dunkelfeldbeleuchtung durchzuführen.

Fig. 6 stellt die Verhältnisse für $\frac{\Delta A_b}{A_0} = \frac{1}{4}$ und $\frac{\bar{A}_b}{A_0} = \frac{1}{2}$ dar, wobei also Hellfeldbeleuchtung aus den Aperturbereichen $-\frac{3}{4}A_0$ bis $-\frac{1}{4}A_0$ und $+\frac{1}{4}A_0$ bis $+\frac{3}{4}A_0$ vorliegt.

Als Beispiel für die Dunkelfeldbeleuchtung stellen wir die Verhältnisse dar, wie sie sich für

$$\frac{\Delta A_b}{A_0} = 0{,}13; \quad \frac{\bar{A}_b}{A_0} = 1{,}43$$

ergeben, was sehr genau den Verhältnissen entspricht, wie sie sich unter Benutzung der zugehörigen Spezialobjektive für den ersten bisphärischen

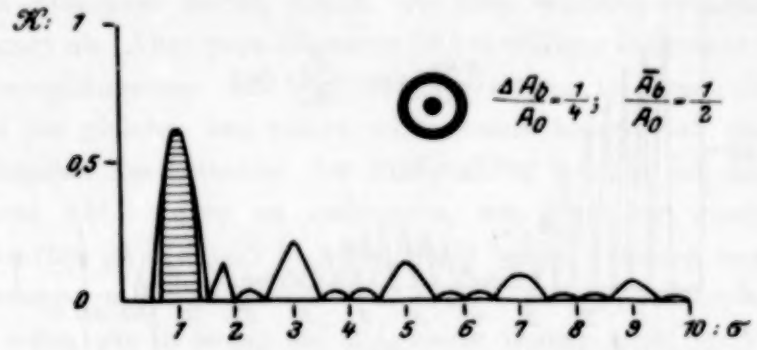


Fig. 6. Konsonanzgrad des primären Interferenzphänomens bei ringförmiger Hellfeldbeleuchtung.

Spiegelkondensor von W. v. Ignatowsky und die daraus entstandenen späteren Konstruktionen, den sogenannten Kardioidkondensor von H. Siedentopf und den konzentrischen Kondensor von F. Jentzsch unter Voraussetzung monochromatischen Lichts ergeben. Für Maßzahlen unmittelbar oberhalb der Auflösungsgrenze lösen sich periodisch dissonante und konsonante Abbildungen, wirkliche Bilder und typische sekundäre Interferenzerscheinungen, in raschem Wechsel ab: Feineres Detail solcher Art wird manchmal besser bildmäßig dargestellt als gröberes; erst oberhalb einer gewissen Maßzahl σ werden solche Objektstrukturen nur vorwiegend dissonant abgebildet. Bemerkenswert ist ferner, daß entsprechend der merklichen Verschiedenheit, welche sich im Dunkelfeld für das Auflösungsvermögen bei dissonanter und konsonanter Abbildung entsprechend (1) und (5) ergibt, feineres Detail solcher Art unter Umständen aufgelöst sein kann, ein wenig gröberes nicht[1]). Solche Verhält-

[1]) Diese Erscheinung hat mit denjenigen Lücken im Auflösungsvermögen, die H. Siedentopf (ZS. f. wiss. Mikrosk. **32**, 16—33, 1915) beschrieben hat, nichts zu tun. Diese kommen nur in ganz speziellen, von den normalen Arbeitsbedingungen abweichenden Fällen der Dunkelfeldbeleuchtung vor, und auch dann nur bei konsonanten Abbildungen.

nisse sind für die Beobachtung durchaus ungünstig, denn sie erschweren dem Beobachter die Orientierung. Im monochromatischen Licht ist also im Bereich der feinsten auflösbaren Strukturen unserer Art die Dunkelfeldbeobachtung hinsichtlich der bildmäßigen Darstellung der Hellfeldbeobachtung sichtlich unterlegen, und zwar um so mehr, je kleiner $\frac{\Delta A_b}{A_0}$ ist. Da einerseits A_0 möglichst groß sein muß, wenn man überhaupt eine möglichst weitgehende Auflösung erreichen will, andererseits die Ausdehnung des Beleuchtungsbereichs ΔA_b eine obere Grenze[1]) findet

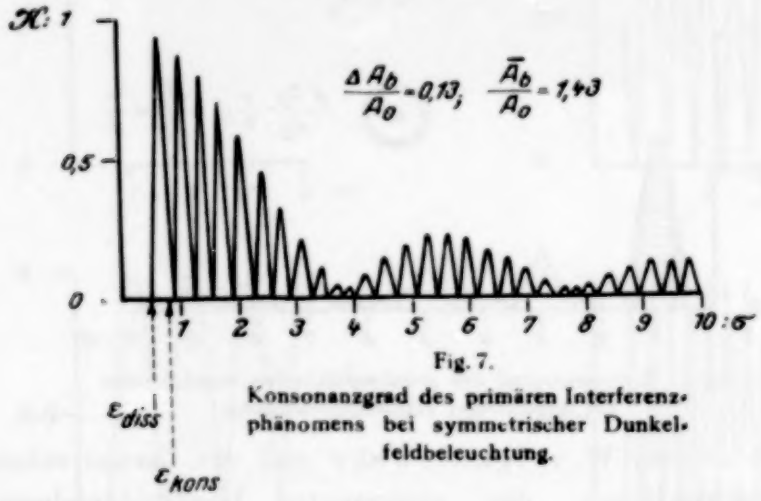


Fig. 7.
Konsonanzgrad des primären Interferenzphänomens bei symmetrischer Dunkelfeldbeleuchtung.

durch den Brechungsindex des Einbettungsmediums, so lassen sich die beiden Bedingungen, möglichst hohes Auflösungsvermögen zu erzielen und gleichzeitig möglichst alles, auch das feinste Detail, lückenlos dissonant abzubilden, im Dunkelfeld schwer vereinigen. Benutzen wir aber Licht aus einem größeren Spektralbereich, oder, wie in der Regel, weißes Licht zur Beleuchtung, so wird das primäre Interferenzphänomen dadurch dissonanter. Gerade im Dunkelfeld werden dann, wie leicht zu übersehen, die Verhältnisse bei der hier vorausgesetzten Strukturart wesentlich in Richtung steigender Äquivalenz verschoben; denn für dasselbe Objekt ändert sich die Maßzahl σ nach (15) umgekehrt proportional zu λ_0. Da nun K im Dunkelfeld wegen $\bar{A}_b > A_0$ innerhalb eines jeden Bereichs, in dem die Maßzahl σ um eine Einheit wächst, mindestens zwei vollständige Perioden aufweist (zufolge

[1]) Die von H. Siedentopf im Anschluß an einen Vortrag des Verfassers angekündigte (88. Vers. deutsch. Naturf u. Ärzte, Innsbruck 1924) Möglichkeit, weiter zu kommen, hat sich, wie vorauszusehen war, nicht bestätigt (vgl. Kolloid-ZS., Zsigmondyfestschrift **36**, 1, 1925).

des Faktors $\cos 2\pi\sigma \frac{\overline{A_b}}{A_0}$), σ sich aber von einem Ende des sichtbaren Spektrums bis zum anderen im Verhältnis 1 : 2 ändert, so wird die hier vorausgesetzte Struktur gerade im Dunkelfeld bei Beleuchtung mit weißem Lichte bei keiner Maßzahl σ ausschließlich oder auch nur überwiegend konsonant abgebildet.

Natürlich darf man nicht die für unser Beispiel gefundenen Verhältnisse, wenigstens in quantitativer Hinsicht nicht, auf alle möglichen anderen Objektstrukturen ohne weiteres übertragen; denn derjenige Aperturbereich der Beleuchtung, welcher die Abbildung praktisch vollkommen dissonant macht, hängt, wie ohne weiteres ersichtlich, von der Strukturart ab. Aber ganz allgemein ist bei völliger Dissonanz des primären Interferenzphänomens das Auflösungsvermögen im Dunkelfeld und im Hellfeld das gleiche, und sofern wir erkannt haben, daß der praktische Mikroskopiker im Interesse der Bildqualität bemüht ist, möglichst nur dissonante Abbildungen zu realisieren, was auch für weniger günstige Strukturarten im Hellfeld in jedem Falle bei Anwendung ungefähr voller Beleuchtungsapertur praktisch vollkommen gelingt, behaupten wir nicht zuviel, wenn wir in bezug auf die heute immer noch im Vordergrunde stehende Abbesche Lehre ganz allgemein sagen, daß sie den Bedingungen, unter denen gerade am häufigsten mikroskopiert wird, nicht gerecht wird und einem belanglosen Extremfall der optischen Abbildung die Bedeutung einer Allgemeingültigkeit zuspricht. E. Abbe hat sicher das Verdienst, als erster erkannt zu haben, daß die Abbildung der Nichtselbstleuchter eine besondere Fragestellung bedeutet; die Antwort aber, die er darauf gab, können wir nicht als vorwiegend oder gar allgemein zutreffend anerkennen. Das Hindernis, wodurch sich E. Abbe selbst den Weg zu einem tieferen Einblick in das Problem der Abbildung von Nichtselbstleuchtern verlegt hat, liegt wesentlich in der Abstraktion von den Fragen, welche das Auswirken der Beleuchtungsapertur betreffen..

Lord Rayleigh[1]) hat sich bei seinen Untersuchungen über die Abbildung im Mikroskop in einer sehr eigenartigen, von ihm eigentlich nicht recht begründeten Weise über die Fragen nach der Kohärenz hinweggeholfen. Er sah die Kohärenzverhältnisse der vom Objekt ausgehenden Schwingungen im Falle der Abbildung eines Selbstleuchters oder eines Nichtselbstleuchters nicht von vornherein als notwendig grundsätzlich verschieden an, wie es die Abbesche Lehre fordert, sondern er gab seinem

[1]) J. W. Strutt, Scient. Pap. Cambridge 1903 (1896), S. 235—260.

Nichtselbstleuchter gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen dem Selbstleuchter und dem Nichtselbstleuchter in der Abbeschen Theorie, indem er jedesmal nur innerhalb eines gewissen kleinen Bezirks im Objekt die Phasen als miteinander gesetzmäßig verknüpft betrachtete, und zwar nach folgenden Gesichtspunkten: Bedeutet A_b die Beleuchtungsapertur vom Werte $A = 0$ bis zu einem maximaler Werte $A = A_b$, und ist s die Dimension eines beliebigen mikroskopischen Details, so besteht nach seiner Anschauung längs s Kohärenz allen dort einfallenden Lichtes, auch bei umfassender Beleuchtungsapertur, solange $s < \frac{\lambda_0}{A_b}$ ist. Daraus folgt, daß es nur von dem Bereich der Beleuchtungsapertur und der Ausdehnung des in Frage kommenden Objektdetails abhängt, ob die Abbildung wie bei einem Selbstleuchter oder nach der Abbeschen Lehre erfolgt: Ist $A_b < \frac{\lambda_0}{s}$, so gilt die Abbesche Lehre, ist A_b mit $\frac{\lambda_0}{s}$ vergleichbar oder größer, so wird das Detail s wie ein Selbstleuchter abgebildet. Dieses Lord Rayleighsche Kriterium ist nun aber als Spezialfall in unserem Konsonanzkriterium enthalten; denn benutzen wir (15), so können wir das Rayleighsche Kriterium schreiben: $\frac{\sigma}{A_0} < \frac{1}{A_b}$ oder $\sigma \frac{A_b}{A_0} < 1$. Hierfür folgt aber nach (18) $K = 1$, und das war das Kennzeichen einer extrem konsonanten, nach der Abbeschen Lehre erfolgenden Abbildung. Es kennzeichnet also das Lord Rayleighsche Kriterium gar nicht in Wirklichkeit die Kohärenzverhältnisse, sondern es ist bereits eine, wenn auch ganz spezielle Form der Konsonanzbedingung. So hat Lord Rayleigh, wenn auch nicht im einzelnen sich dieser Zusammenhänge bewußt, tatsächlich als erster mit einem glücklichen Griff die maßgebliche Fragestellung in die richtige Bahn gelenkt.

Zum Schlusse möchten wir noch ganz kurz das Wesen der sogenannten Diffraktionsversuche beleuchten: Führen wir in den Strahlengang enge Blenden oder Spalte ein, von denen einzeln immer nur nahezu gleichmäßig erleuchtete Teile der Objektivöffnung freigeben werden, so kann das in einiger Entfernung von diesen Spalten beobachtbare Phänomen nach Satz I aufgefaßt werden als dasjenige primäre Interferenzphänomen, welches durch die Struktur der eingeführten Begrenzungen, als Ganzes genommen, unter dem Einfluß einer Beleuchtung zustande kommt, wie sie eine Lichtquelle am Orte der zugehörigen geometrisch-optischen Basis, d. h. am Orte des mikroskopischen Objektes und von der Struktur dieses Objektes ergibt. Es ist also für diesen

Versuch ganz gleichgültig, ob das Objekt selbstleuchtet oder nicht: es verhält sich in bezug auf den Diffraktionsversuch wie ein Selbstleuchter. Entfernt man aber die eingeführten Blenden oder Spalte, so muß erst untersucht werden, ob das Objekt sich dann noch in bezug auf das im Bildraum resultierende Phänomen so verhält, als ob es selbstleuchtet oder nicht. Es lassen sich also aus den Erscheinungen, die nach Einschalten enger Begrenzungen in den Verlauf der Strahlen wahrnehmbar sind, allgemein gar keine ausreichenden Rückschlüsse hinsichtlich der Verhältnisse ableiten, die vor Einschalten der genannten Elemente maßgebend waren, und auch dieses liegt in den allgemeinen thermodynamischen Eigenschaften der Strahlung begründet[1]). Ganz ähnlich verhält es sich mit der Beweiskraft von Versuchen, die von H. Siedentopf[2]) und später auch in anderer Abart von C. Pulfrich[3]) beschrieben worden sind, und die sich mit der Interferenzfähigkeit sogenannter homologer und nichthomologer Stellen der Beugungsspektren befassen. Sondert man aus den in der Nähe des Objektivs auffangbaren Beugungssprektren einer periodischen Struktur beliebige Teile durch enge Blenden oder Spalte aus, so sind im Tubus des Mikroskops Interferenzen wahrnehmbar, wenn die zur Wirkung zugelassenen Teile der Öffnung auch homolog liegende Stellen der Beugungsspektren enthalten; es sind aber keine Interferenzen wahnnehmbar, wenn die Aussonderung nur nichthomolog liegende Stellen betrifft. Diese Versuche sind von den Autoren als Beweis für die Richtigkeit der Abbeschen Lehre, namentlich ihrer Grundlagen mit Bezug auf die Kohärenzverhältnisse des Lichtes, gedeutet worden. Es verhält sich aber hier gerade so wie oben bei den einfachen Diffraktionsversuchen: Das Objekt übernimmt für das Phänomen, welches durch die eingeführten engen Blenden oder Spalte zugelassen oder erzeugt wird, alle Funktionen einer primären Lichtquelle, und es läßt sich rechnerisch leicht zeigen, daß das Interferenzphänomen im Tubus nach Einführung jener Begrenzungen dissonant ist, wenn der Abstand der Spalte so bemessen wird, daß die Spalte nur „nichthomologe“ Stellen der ursprünglichen Beugungsspektren freigeben, und daß es um so mehr konsonant ist, in je höherem Maße „nur homologe“ Stellen freigegeben werden, wobei aber die Begriffe „homolog“

---

[1]) Vgl. die Untersuchungen von M. v. Laue über die Fragen nach Reversibilität und Nichtreversibilität der hier in Frage kommenden Vorgänge, insbesondere Ann. d. Phys. (4) **44**, 1209, 1914.

[2]) H. Siedentopf, ZS. f. wiss. Mikrosk. **32**, 1—15, 1915.

[3]) C. Pulfrich, ebenda **38**, 264—269, 1922.

und „nichthomolog" nunmehr mit einer Beziehung zu der eigentlichen Lichtquelle und zu den Kohärenzeigenschaften des Lichtes nichts zu tun haben, sondern lediglich maßstäbliche Abmessungen im Objekt und in der Ebene der Spalte betreffen. Die mikrointerferometrischen Meßverfahren, die neuerdings nach dem Vorbild der in der Astronomie schon lange gebräuchlichen Methoden angewandt werden, benutzen ja gerade diese Tatsache zur Größenmessung des Objektdetails. Die Begriffe „homolog" und „nichthomolog" umschreiben daher in Wirklichkeit nur Konsonanz- bzw. Dissonanzverhältnisse der vom Objekt wie von einem Selbstleuchter ausgehenden Strahlung. So macht es geradezu das Wesen der Diffraktionsversuche aus, daß das Objekt sich in bezug auf diese wie selbstleuchtend verhält, und eben daher können diese Versuche mit einer selbstleuchtenden oder einer nichtselbstleuchtenden Struktur mit gleichem Erfolg ausgeführt werden.

Druckfehlerberichtigung:

In Teil II, ZS. f. Phys. **36**, 833, 1926, Zeile 16 von oben lies „erzwungene" statt „erwungene".

In Teil III, ZS. f. Phys. **37**, 390, 1926 in Formel (3) lies $\frac{\partial x}{\partial G}$ statt $\frac{\partial G}{\partial x}$, wie auch dort aus der Weiterführung der Formeln (4) und (5) ersichtlich ist.

Über die Rekristallisation von Kupferdraht.

Von **E. Schmid** und **G. Wassermann** in Frankfurt a. M.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1926.)

Die Rekristallisation von hartem Cu-Draht wird besprochen. Eine nach Glühung bei 1000° C auftretende Rekristallisationsstruktur wird als „einfache Faserstruktur" mit der [112]-Richtung parallel der Drahtachse bestimmt. Drähte, die diese Struktur aufweisen, zeichnen sich durch Fehlen von elastischer Nachwirkung aus.

Von R. Glocker[1]) war vor einiger Zeit auf Grund röntgenographischer Untersuchungen festgestellt worden, daß sich in kalt gewalzten Metallblechen bei geeigneter Glühung eine geregelte Rekristallisationsstruktur ausbildet, die von der vorangegangenen Walzstruktur typisch verschieden ist. Eine Bestätigung dieser Beobachtungen wurde von W. Köster[2]) und G. Tammann und H. H. Meyer[3]) mit Hilfe von Ätzfigurenuntersuchung und optischer Orientierungsbestimmung gegeben.

Bei kalt gezogenen Metalldrähten hingegen hatten röntgenographische Methoden bisher keine von der Zugstruktur verschiedene Rekristallisationsstruktur ergeben. Alle Beobachter fanden ein mit steigender Glühtemperatur fortschreitendes Schwächerwerden der Zugstruktur, die gelegentlich auch noch nach Glühung bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes spurenweise erkennbar bleibt[4]).

Bei der Durchführung von Versuchen an hart gezogenen Drähten, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird, verfolgten auch wir röntgenographisch die Rekristallisation von hartem Aluminium- und Kupferdraht.

Bei Aluminium befinden sich unsere Beobachtungen in Übereinstimmung mit den früheren Angaben. Während bis zu Glühtemperaturen von 450° C die Zugstruktur deutlich erkennbar blieb, trat nach Erhitzen auf Temperaturen über 500° C regellos orientiertes, grobes Korn auf.

---

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 386, 1925; R. Glocker, E. Kaupp u. H. Widmann, ZS. f. Metallkd. **17**, 353, 1925. Vortrag a. d. Hauptvers. d. Deutsch. Ges. f. Metallkd. 1926.

[2]) W. Köster, ZS. f. Metallkd. **18**, 112, 1926.

[3]) G. Tammann u. H. H. Meyer, ebenda, S. 176, 1926.

[4]) M. Ettisch, M. Polanyi u. K. Weissenberg, ZS. phys. Chem. **99**, 332, 1921; A. Ono, Mem. Coll. Eng. Kyushu, Imp. Univ. **2**, 241, 1922 und **3**, 195, 1925; G. Sachs u. E. Schiebold, ZS. f. Metallkd. **17**, 400, 1925.

Die Erhitzungsdauer betrug bei diesen und allen weiteren Versuchen drei Stunden.

Bei Kupfer, das wir in Form harter Drähte von 0,35 mm Durchmesser untersuchten, war bis zu Glühtemperaturen von 300° keine Veränderung des Röntgenbildes zu beobachten, obwohl bei 200° C geglühter Draht bereits die Festigkeit völlig ausgeglühten Materials zeigt[1]). Nach Erhitzung auf Temperaturen über 300° C trat auch im Röntgenbild sichtbare Rekristallisation ein, ohne daß jedoch die Zugstruktur zum Ver-

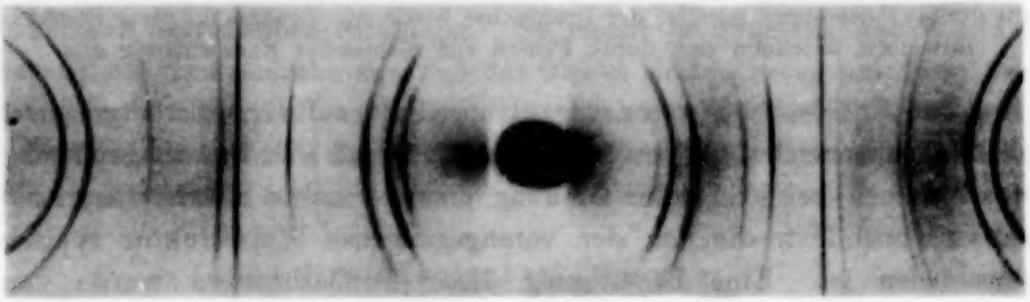


Fig. 1. Faserdiagramm eines hartgezogenen Cu-Drahtes von 0,35 mm Durchmesser. Festigkeit = 49,3 kg/mm², Dehnung = 1 Proz.

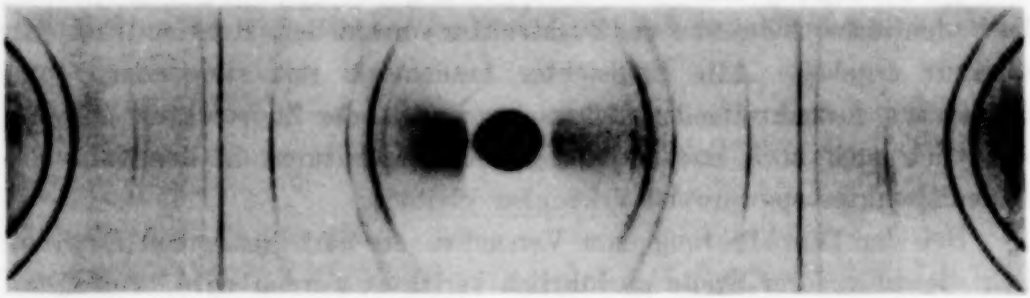


Fig. 2. Derselbe Draht nach dreistündiger Glühung bei 300° C. Festigkeit = 24,4 kg/mm², Dehnung = 30 Proz.

schwinden gebracht wurde. Noch nach Glühungen bei 800° C blieb die ursprüngliche Faserstruktur des harten Drahtes deutlich erkennbar. Nach Erhitzen auf 1000° C war das Bild hingegen völlig verändert; eine neue, sehr ausgeprägte Struktur trat auf[2]).

---

[1]) Auf dieses Nichtzusammenfallen von „röntgenographisch sichtbarer" Rekristallisation und mechanischer Entfestigung haben bereits G. Sachs und E. Schiebold (l. c.) auf Grund ihrer Versuche an Aluminiumdrähten hingewiesen.

[2]) Wiederholung an Draht desselben Querschnittes führte stets zum gleichen Ergebnis, während an weniger weit kaltgezogenem Draht (Durchmesser 1,75 mm) die Rekristallisationsstruktur nur sehr schwach erkennbar war.

Die Fig. 1 bis 4, die Reproduktionen einiger der erhaltenen Röntgenogramme darstellen, erläutern das eben Gesagte.

Die kristallographische Kennzeichnung der aus Fig. 4 erkennbaren Rekristallisationsstruktur wurde durchgeführt

1. durch Bestimmung der Identitätsperiode in der Faserachse aus den Schichtlinienabständen;
2. durch Auswertung der auf dem Äquator und den einzelnen Schichtlinien beobachteten Interferenzen.

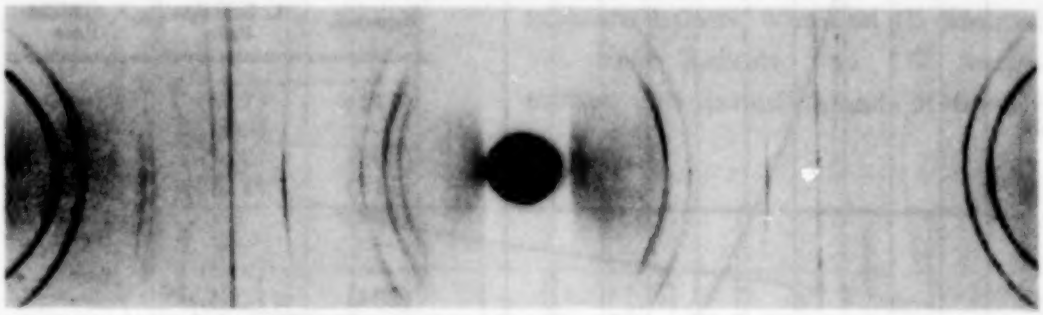


Fig. 3. Derselbe Draht nach dreistündiger Glühung bei 800° C.
Festigkeit = 23,9 kg/mm², Dehnung = 23 Proz.

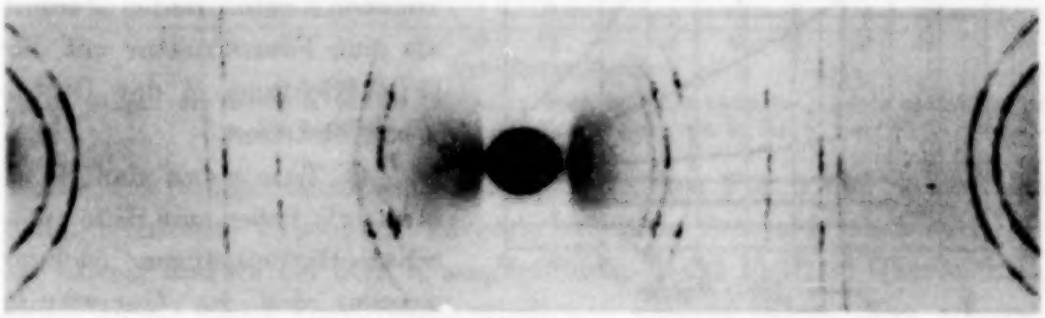


Fig. 4. Derselbe Draht nach dreistündiger Glühung bei 1000° C.
Festigkeit = 21,3 kg/mm², Dehnung = 17 Proz.

Die Berechnung der Identitätsperiode J führte unter Verwendung des beobachteten Abstandes von 1,20 cm für die erste Schichtlinie zu dem Wert 4,47 Å [1]). Dieser Wert stimmt mit der aus der Kantenlänge des Elementarkörpers ($a = 3{,}62$ Å) zu 4,44 Å berechneten Periode in der [112]-Richtung gut überein.

Für das unter der Annahme der [112]-Richtung als Faserachse berechnete Diagramm sind weiter in Tabelle 1 die auf den Äquator und die beiden ersten Schichtlinien fallenden Interferenzen angegeben.

[1]) $\lambda_{Cu,\,K\alpha} = 1{,}54$ Å, Kameradurchmesser $2r = 5{,}73$ cm.

Ein Vergleich der Tabelle mit dem Röntgenogramm zeigt, daß sämtliche geforderten Interferenzen vorhanden sind. Das fast völlige Fehlen nicht in das Schema passender Schwärzungen beweist die Schärfe der Einstellung.

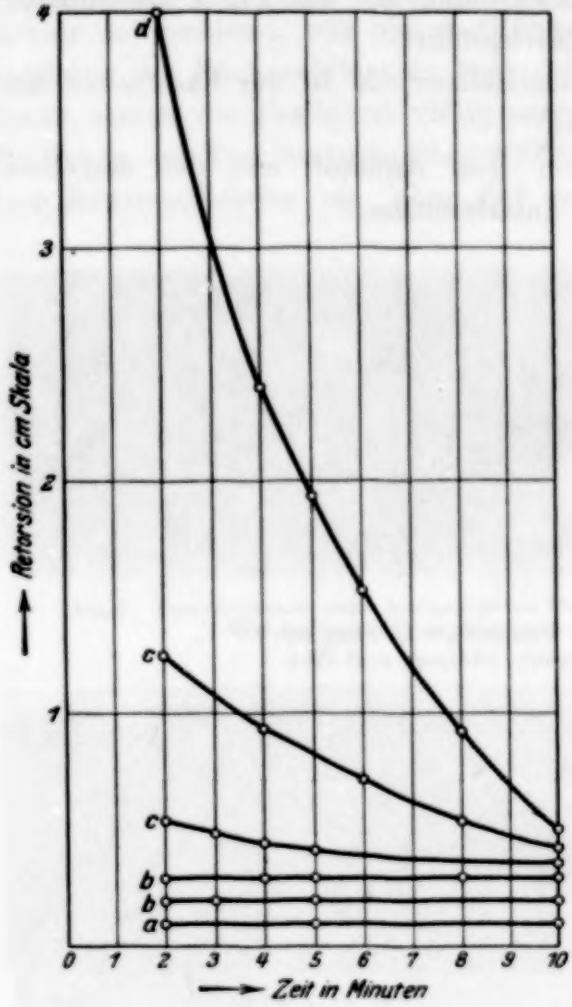


Fig. 5.

Elastische Nachwirkung von Drähten. Verlauf der Retorsion während der ersten 10 Minuten nach der Entlastung. a) Zn-Einkristall, b) bei 1000° C rekristallisierter Cu-Draht, c) bei 500° C rekristallisierter Cu-Draht, d) harter Cu-Draht. 1 cm Skale entspricht einem Torsionswinkel von 15 Minuten.

Tabelle Nr. I.
Für Drahtachse // [112] berechnete Interferenzen.

Äquator	1. Schichtlinie	2. Schichtlinie
(111)	(111)	—
—	(002)	(002)
(202)	(202)	—
(113)	(113)	(113)
(222)	—	(222)
—	—	(004)
—	(313)	(313)
(204)	(204)	—

Die Rekristallisationsstruktur weitgehend kalt gezogenen Kupferdrahtes ist somit als eine Faserstruktur mit der [112]-Richtung // der Drahtachse bestimmt.

G. Tammann und H. H. Meyer[1]) haben mit Hilfe optischer Bestimmungen nachgewiesen, daß im Querschnitt von Kupferdrähten, die bei 1000° rekristallisiert waren, in etwa 27 Proz. der Kristallite eine (111)-Fläche, in 12 Proz. eine (101)- und in 61 Proz. eine (100)-Fläche auftritt. Der regellosen Orientierung entsprechen die Zahlen 38 Proz. für die (111)-, 40 Proz. für die (101)- und 22 Proz. für die (100)-Fläche. Da die (112)-Fläche, die bei der von uns angegebenen Rekristallisationsstruktur bei allen Kristalliten nahe senkrecht zur Längsrichtung liegen müßte, nach G. Tammann und H. H. Meyer sowohl auf

[1]) l. c.

die Oktaeder- wie auf die Würfelfläche abgeätzt werden kann, ist die aus obigen Zahlen ersichtliche starke Abnahme der (101)-Flächen mit unseren Feststellungen im Einklang.

Zum Schluß sei noch über eine Untersuchung der elastischen Nachwirkung der bei 1000° C rekristallisierten Kupferdrähte berichtet. Die Versuchsanordnung war der von H. v. Wartenberg[1]) verwendeten nachgebildet. Die Einspannlänge betrug 20 cm; die Drähte wurden, nachdem sie eine stabile Ausgangslage angenommen hatten, während 15 Minuten bei einer Torsion von 15° festgehalten. Die darauffolgende Retorsion

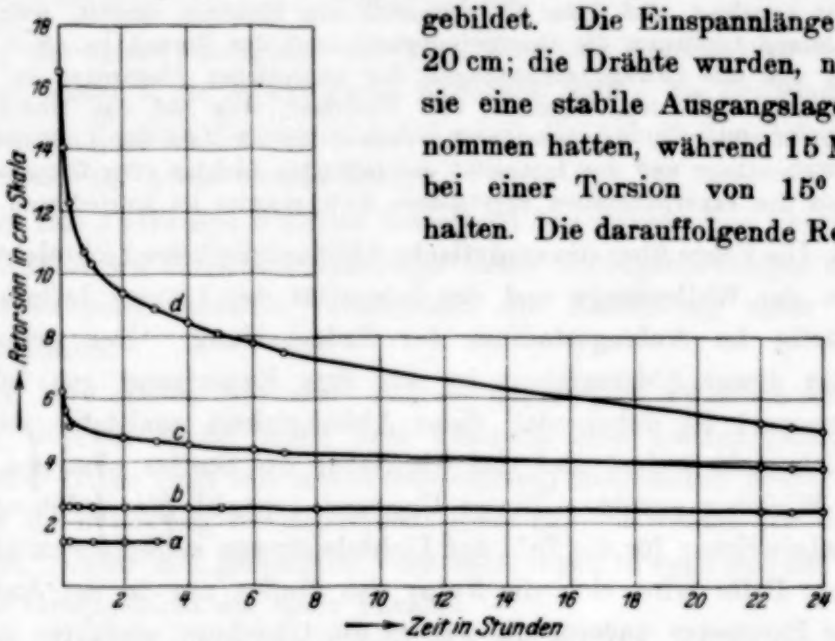


Fig. 6. Verlauf der Retorsion bis zu 24 Stunden nach erfolgter Entlastung an je einem der in Fig. 5 dargestellten Fälle. Bezeichnung wie in Fig. 5.

wurde mit Spiegelablesung beobachtet. In den Fig. 5 und 6 sind die dabei erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Zum Vergleich sind auch die an hartem und an bei 500° C ausgeglühtem Draht gleichen Querschnitts, sowie die an einem Zinkkristall erhaltenen wiedergegeben. Man erkennt, daß bei 1000° C ausgeglühter, durch weitgehende Parallelorientierung der (unverfestigten) Körner ausgezeichneter Kupferdraht ebenso wie der Zinkeinkristall (v. Wartenberg) bereits zwei Minuten nach Aufhören der Beanspruchung eine Lage angenommen hat, die sich im Verlauf von 24 Stunden nur sehr wenig ändert (0,05 cm Skale in Fig. 6). Ebenso wie dem unverfestigten Einkristall fehlt auch dem durch Rekristallisationsstruktur ausgezeichneten Kupferdraht elastische Nachwirkung. Sehr erheblich ist die Nachwirkung, wie die Figuren zeigen, jedoch an hartem und noch deutlich erkennbar an bei 500° C geglühtem Draht.

Frankfurt a. M., im Oktober 1926.

[1]) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1918.

Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes[1].

Von **Anatol W. Uspensky** in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1926.)

Unter der Annahme, daß jedes Lichtquantum ein Elektron auslöst, welches im Moment seiner Auslösung die Geschwindigkeit nach der Formel $\frac{1}{2} m v_0^2 = h\nu$ erhält, und daß alle Bewegungsrichtungen der ausgelösten Elektronen im Raume gleichwahrscheinlich sind, bekommt der Verfasser, sich auf das Modell einer Doppelschicht stützend, eine analytische Formel für die Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des fallenden Lichtes. Der Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen Suhrmanns ist befriedigend.

§ 1. Die Frage über die analytische Abhängigkeit der Lichtelektronenzahl von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes befindet sich gegenwärtig im Anfangsstadium der Entscheidung. Der prinzipielle Charakter dieser Abhängigkeit ist aus dem Experiment gut bekannt; bemerkenswert ist dabei, daß diese Abhängigkeit qualitativ mit dem Stoffe sich nicht ändert und daß die Natur des Stoffes eine nur quantitative Wirkung ausübt. Dieser Umstand erweckt die Hoffnung, eine Universalgleichung für die Zahl der Lichtelektronen aufstellen zu können; in diesem Falle wird sich die Natur des Stoffes nur in der Änderung gewisser Parameter äußern, die wir in die Gleichung einführen müssen. (Das reiche experimentelle Material wird dabei zur Prüfung der Theorie dienen.) Die gegenwärtigen, mehr oder weniger allgemeinen theoretischen Vorstellungen über die Natur des lichtelektrischen Effekts ergeben keine Lösung der gestellten Frage. Von den übrigen darauf bezüglichen Arbeiten nennen wir diejenige von Partzsch und Hallwachs[2]), wo der Begriff der Absorption der Photoelektronen im Metall eingeführt wird, und diejenige von Becker[3]), der für die spektrale Verteilung der Lichtelektronenzahl die empirische Formel

$$f(\lambda) = \text{const}\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2, \qquad f(\lambda) = \text{const}\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^3,$$

gibt, und zwar gilt die erste Formel für Metall mit Gas gesättigt, die zweite für ein beinahe entgastes Metall. Dabei ist λ die Wellenlänge, λ_0 die „Rotgrenze" der Aktivität.

---

[1]) Ein Auszug aus der Diplomarbeit an dem Katheder der Radiotechnik an der Moskauer Technischen Hochschule, ausgeführt unter der Leitung von Prof. M. W. Schuleikin.

[2]) A. Partzsch und W. Hallwachs, Ann d. Phys. (4) **41**, 247, 1913.

[3]) A. Becker, ebenda **78**, 83, 1925.

§ 2. In der vorliegenden Arbeit habe ich den Versuch gemacht, die Aufgabe theoretisch anzugreifen. Dabei werden der Untersuchung folgende Vorstellungen zugrunde gelegt: 1. Ich stütze mich auf Vorstellungen von Einstein, indem ich annehme, daß jedes Lichtquantum ein Elektron auslöst nach der Einsteinschen Gleichung:

$$\tfrac{1}{2} m v_0^2 = h\nu, \tag{1}$$

wo v_0 die Geschwindigkeit des Elektrons im Moment der Befreiung, m seine Masse, h die Plancksche Konstante und ν die Schwingungszahl des aktiven Lichtes bedeutet; dabei wird die Arbeit der Befreiung des Elektrons vom Atom vernachlässigt.

2. Das Joffésche Resultat betreffend den statistischen Charakter des lichtelektrischen Effekts, demzufolge keine Vorzugsrichtungen der Elektronenbewegung bestehen, ermöglicht die Einführung eines gewissen Raumwinkels.

3. Wir stellen uns vor, daß an der Grenze zwischen Metall und einem anderen Mittel (auch dem Vakuum) eine Übergangsschicht von endlicher Dicke liegt mit einem (homogenen) elektrischen Felde, gerichtet gegen die Bewegung des Elektrons; diese Schicht nennen wir die Grenzschicht. Unter den gemachten Voraussetzungen bewegt sich das Elektron in der Grenzschicht auf einer Parabel.

Bezeichnen wir mit J_0 die Lichtintensität; dann haben wir bei festgehaltener Schwingungszahl ν, bei senkrechtem Einfall und bei einem Lichtabsorptionskoeffizienten $\beta = 1$, nach der Annahme 1., für die Zahl n der Lichtelektronen pro 1 cm^2:

$$n = \frac{J_0}{h\nu},$$

d. h. diese Zahl wächst mit der Verminderung von ν.

Dies widerspricht völlig dem Experiment. Dies und das Bestehen einer Geschwindigkeitsverteilung bei $\nu = \text{const}$ führen uns zur Annahme der Existenz gewisser Kräfte innerhalb des Metalls, die der Bewegung des Elektrons entgegenstehen. Bei größerer Dicke der Grenzschicht verbraucht das Elektron mehr von seiner kinetischen Energie zur Arbeit gegen diese Kräfte. Ein Elektron, ausgelöst in solcher Tiefe δ, daß seine kinetische Energie gänzlich zur Überwindung der Gegenkräfte verbraucht wird, kommt selbstverständlich mit der Geschwindigkeit Null aus dem Metall heraus: δ ist gerade die Grenzdicke der Schicht. Dagegen hat ein an der Oberfläche der Schicht ausgelöstes Elektron die Maximalgeschwindigkeit.

Über die Natur der Gegenkräfte machen wir die einfachste Annahme: Stellen wir uns die Bewegung des Elektrons als analog der Bewegung in einem zähen Mittel vor, so erscheinen die Gegenkräfte wie ein Analogon der Reibungskräfte (nach Prof. N. N. Andrejev) und wir schreiben:

$$F = -kv, \tag{2}$$

wo F die der Reibungskraft analoge Kraft, v die Elektronengeschwindigkeit und k die Konstante des Metalls ist.

Wir nehmen an, daß k von den Koordinaten unabhängig ist.

In diesem Falle bewegt sich das Elektron geradlinig, und in der Grenzschicht auf einer Parabel (Fig. 1), wo das Licht in der Richtung der y-Achse, also normal zur Metalloberfläche einfällt [1]).

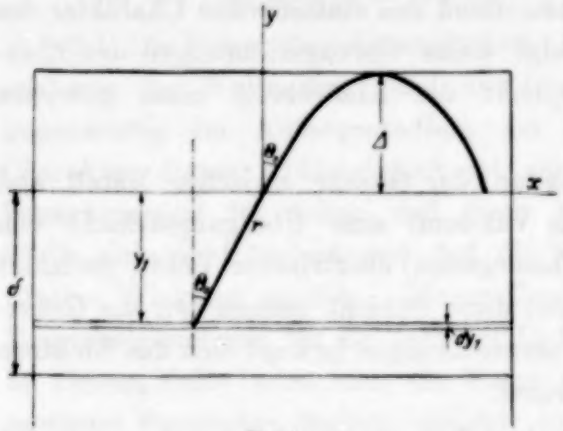


Fig. 1.

Indem wir nun die Frage nach dem Vorhandensein irgend eines Feldes innerhalb des Metalls offen lassen, haben wir drei mögliche Fälle:

1. Weder in dem Metall, noch in der Grenzschicht haben wir Kräfte, die der Bewegung des Elektrons entgegenwirken; das Feld besteht nur in der Grenzschicht.

2. Nur im Metall haben wir Kräfte, die den Reibungskräften analog sind; nur in der Grenzschicht besteht das Feld.

3. Das Analogon der Reibungskräfte besteht sowohl im Metall, als auch in der Grenzschicht; das Feld nur in der Grenzschicht.

§ 3. Es sei in einem Punkt (Fig. 1) im Metall unter der Wirkung des Lichtquantums $h\nu$ ein Elektron vom Atom ausgelöst; seine Geschwindigkeit, berechnet nach (1), ist unter dem Winkel Θ gegen die Normale gerichtet.

Wenn im Metall keine Gegenkräfte wirken, findet auf dem Wege r kein Energieverbrauch statt und das Elektron erreicht die Grenzschicht mit der Geschwindigkeit v_0, die auch unter dem Winkel Θ gegen die Normale gerichtet ist. Hier tritt das Elektron in das elektrische Feld ein, wo die Beschleunigung folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$a = \frac{e}{m} \cdot \frac{dV}{dy} = \frac{e}{m} \cdot \frac{V}{\Delta}, \tag{3}$$

[1]) Die Geradlinigkeit der Bewegung wird nur als eine Annäherung eingeführt; in welchem Maße dies berechtigt ist, erhellt aus den Kurven des § 6.

wo V die Potentialdifferenz, Δ die Dicke der Grenzschicht bedeuten. Die Differentialgleichungen der Bewegung lauten nun:

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} &= 0, \\ m\frac{d^2y}{dt^2} &= -ma \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und ergeben:

$$y = x\operatorname{ctg}\Theta - \frac{ax^2}{2v_0^2\sin^2\Theta}. \tag{5}$$

Die Höhe der Parabel wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dy}{dx} = \operatorname{ctg}\Theta - \frac{ax}{v_0^2\sin^2\Theta} = 0; \qquad x &= \frac{v_0^2}{a}\sin\Theta\cos\Theta; \\ y_{\max} &= \frac{v_0^2}{2a}\cdot\cos^2\Theta. \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

Da keine Vorzugsrichtungen für die Bewegung der ausgelösten Elektronen bestehen (Joffé, Elementarer lichtelektrischer Effekt), so kann immer der Fall eintreten, daß das Elektron im Moment der Auslösung eine Geschwindigkeit mit solchem Θ_0 haben wird, daß $y_{\max} = \Delta$ wird; sämtliche Elektronen, die im Moment der Auslösung sich unter dem Winkel $> \Theta_0$ bewegen, kommen nicht aus dem Metall heraus. Dann haben wir nach (6a):

$$\Delta = \frac{v_0^2}{2a}\cdot\cos^2\Theta_0; \qquad \cos^2\Theta_0 = \frac{2a\Delta}{v_0^2} = \frac{2\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{V}{\Delta}\cdot\Delta}{2\frac{h\nu}{m}};$$

daraus finden wir, indem wir $eV = h\nu_0$ setzen, wo ν_0 die „Rotgrenze" der Aktivität bedeutet,

$$\cos^2\Theta_0 = \frac{eV}{h\nu} = \frac{h\nu_0}{h\nu}; \qquad \cos\Theta_0 = \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}. \tag{6}$$

Diese Gleichung bestimmt den Grenzwinkel Θ_0.

Wenn S die Fläche der Metallplatte ist, haben wir mit $\beta = 1$ für die Zahl der Lichtquanten

$$N = \frac{J_0 S}{h\nu}. \tag{7}$$

Die Zahl der Elektronen, die in einem Elementarwinkel $d\omega = \sin\Theta d\Theta d\varphi$ ausgelöst werden, ist N proportional, so daß wir schreiben können:

$$dN\varphi = q\,.\,d\omega = q\,.\,\sin\Theta d\Theta d\varphi. \tag{9a}$$

Indem wir (9a) nach Θ von 0 bis π und nach φ von 0 bis 2π integrieren, erhalten wir die im Raumwinkel 4π ausgelöste Elektronen-

zahl; nach unserer Vorstellung entspricht einem jeden Quantum ein Elektron; daher ist $N = q \cdot 4\pi$ und

$$q = \frac{N}{4\pi} = \frac{J_0 S}{4\pi h\nu}. \tag{8}$$

Nach (9a) haben wir für die Zahl der Photoelektronen:

$$N\varphi = q \int d\omega = \frac{J_0 S}{4\pi h\nu} \int_0^{\Theta_0} \sin\Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

oder, mit Θ_0 aus (6):

$$N\varphi = \frac{J_0 S}{2h\nu}\left(1 - \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right). \tag{9}$$

Die Gleichung löst die Aufgabe in diesem einfachsten Falle.

Das Maximum der Kurve (9) liegt bei

$$\nu_{\max} = \tfrac{9}{4}\nu_0 = 2{,}25\,\nu_0. \tag{10}$$

Wir bemerken, daß unsere Ableitung der Einsteinschen Gleichung nicht widerspricht. In der Tat haben wir für die Änderung der kinetischen Energie des Photoelektrons:

$$\tfrac{1}{2}mv_0^2 - \tfrac{1}{2}mv_1^2 = eV = P,$$

wo v_1 die Anfangsgeschwindigkeit außerhalb des Metalls bedeutet; daraus erhalten wir die Einsteinsche Gleichung für die Maximalgeschwindigkeit:

$$\tfrac{1}{2}mv_1^2 = \tfrac{1}{2}mv_0^2 - P = h\nu - P, \tag{11a}$$

die gewöhnlich geschrieben wird:

$$\tfrac{1}{2}mv_1^2 \leqslant h\nu - P. \tag{11}$$

Die Gleichung (9) ist nur die erste Annäherung: die Kurven steigen zu steil an mit Abnahme von λ und erreichen nach (10) sehr bald ihr Maximum, was der Tatsache nicht entspricht; doch wächst die Elektronenzahl nach (9) mit Abnahme von λ, und die im Anfang von § 2 angeführte Diskrepanz wird beseitigt.

§ 4. Wenn im Metall Kräfte analog den Reibungskräften wirken, lauten die Bewegungsgleichungen:

$$m\frac{d^2\varrho}{dt^2} = -kv, \tag{12}$$

was ergibt:

$$v_1 = v_0 e^{-\frac{k}{m}t}; \qquad r = \frac{mv_0}{k}\left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right).$$

Indem wir t eliminieren, erhalten wir die Geschwindigkeit des Elektrons v_1, mit welcher es in das Feld der Grenzschicht eintritt:

$$v_1 = v_0 - \frac{k}{m}r. \tag{13}$$

Die Bewegung in der Grenzschicht unterscheidet sich nicht von derjenigen des § 3, daher erhalten wir, indem wir (13) in (6a) einsetzen:

$$y_{max} = \frac{v_1^2}{2a}\cos^2\Theta = \frac{\left(v_0 - \frac{k}{m}r\right)^2}{2a}\cdot\cos^2\Theta;$$

$$\Delta = \frac{\left(v_0 - \frac{k}{m}r\right)^2}{2a}\cdot\cos^2\Theta_0; \qquad r = \frac{y_1}{\cos\Theta}, \tag{14}$$

wo y mit einem Index versehen ist, um anzudeuten, daß es keine Koordinate der Parabel ist. (14) ergibt

$$m^2v_0^2\cos^2\Theta_0 - 2mkv_0y_1\cos\Theta_0 + (k^2y_1^2 - 2meV) = 0,$$

daraus folgt der Grenzwinkel Θ_0:

$$\cos\Theta_0 = \sqrt{\frac{v_0}{v}}\left(\frac{ky_1}{\sqrt{2mhv_0}} \pm 1\right).$$

Man muß das Zeichen + wählen, weil gemäß dem Reibungsanalogon Θ_0 sich im Vergleich zu (6) verkleinert und $\cos\Theta_0$ sich vergrößert. Indem wir die Bezeichnung

$$\frac{k}{\sqrt{2mh}} = \psi \tag{15}$$

einführen, erhalten wir für den Grenzwinkel Θ_0:

$$\cos\Theta_0 = \sqrt{\frac{v_0}{v}}\left(\frac{ky_1}{\sqrt{2mhv_0}} + 1\right) = \sqrt{\frac{v_0}{v}}\left(\frac{\psi y_1}{\sqrt{v_0}} + 1\right), \tag{16}$$

was für $y_1 = 0$ in (6) übergeht. Bei $y_1 = \delta$ ist $\cos\Theta_0 = 1$, daher erhalten wir für die Grenztiefe der aktiven Schicht:

$$\delta = \frac{\sqrt{2mhv_0}}{k}\left(\sqrt{\frac{v}{v_0}} - 1\right) = \frac{\sqrt{v_0}}{\psi}\left(\sqrt{\frac{v}{v_0}} - 1\right). \tag{17}$$

Ferner erhalten wir leicht

$$\frac{\cos\Theta_0}{\cos\Theta} = \frac{\frac{\psi y_1}{\sqrt{v_0}} + 1}{\frac{\psi\delta}{\sqrt{v_0}} + 1}; \qquad 1 - \cos\Theta_0 = \frac{\psi(\delta - y_1)}{\psi\delta + \sqrt{v_0}}. \tag{a}$$

Betrachten wir nun eine unendlich dünne Schicht dy_1 in der Tiefe y_1 (Fig. 1), so können wir, wie im § 3, schreiben:

$$dN\varphi y_1 = q\,d\omega; \qquad dNy_1 = q\int_0^{\pi}\sin\Theta\,d\Theta\int_0^{2\pi}d\varphi = 4\pi q;$$

$$q = \frac{dNy_1}{4\pi},$$

wo dNy_1 die Zahl der Quanten bedeutet, die in der Schicht dy_1 wirken; diese Größe können wir folgendermaßen bestimmen: da die Zahl der Quanten, die in das Metall eintreten, mit der Tiefe nach dem Exponentialgesetz

$$Ny_1 = \frac{J_0 S}{h\nu} \cdot e^{-\beta y_1} \tag{18}$$

abnimmt, wo β der Absorptionskoeffizient des Lichtes ist, so ist

$$dNy_1 = -\frac{\beta J_0 S}{h\nu} \cdot e^{-\beta y_1} dy_1, \tag{b}$$

wo das Minuszeichen auf die Absorption weist; aber die Absorption des Quantums bedeutet eine Auslösung des Elektrons, daher streichen wir das Minuszeichen. Dann erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} dN\varphi y_1 &= \frac{dNy_1}{4\pi} d\omega = \frac{\beta J_0 S}{4\pi h\nu} e^{-\beta y_1} dy_1 d\omega, \\ N\varphi &= \frac{\beta J_0 S}{4\pi h\nu} \int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} dy_1 \int_0^{\omega_0} \sin\Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{\beta J_0 S}{2h\nu} \cdot \frac{\psi}{\psi\delta + \sqrt{\nu_0}} \int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} (\delta - y_1) dy_1 \\ &= \frac{\beta J_0 S}{2h\nu} \cdot \frac{\psi}{\psi\delta + \sqrt{\nu_0}} \left\{ \delta \int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} dy_1 - \int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} y_1 dy_1 \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Für die Integrale in eckigen Klammern haben wir

$$\delta \int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} dy_1 = \frac{\delta}{\beta} (1 - e^{-\beta\delta});$$

das zweite Integral wird partiell genommen:

$$u = y_1; \qquad dv = e^{-\beta y_1} dy_1; \qquad v = -\frac{1}{\beta} e^{-\beta y_1}; \qquad du = dy_1;$$

$$\int_0^{\delta} e^{-\beta y_1} y_1 dy_1 = -\frac{1}{\beta} \delta e^{-\beta\delta} + \left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\beta^2} e^{-\beta\delta} \right).$$

Indem wir das in (c) einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} N\varphi &= \frac{\beta J_0 S}{2h\nu} \cdot \frac{\psi}{\psi\delta + \sqrt{\nu_0}} \left\{ \frac{\delta}{\beta} - \frac{\delta}{\beta} e^{-\beta\delta} + \frac{\delta}{\beta} e^{-\beta\delta} - \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{\beta^2} e^{-\beta\delta} \right\} \\ &= \frac{J_0 S}{2h\nu} \cdot \frac{\psi\delta}{\psi\delta + \sqrt{\nu_0}} \left\{ 1 - \frac{1 - e^{-\beta\delta}}{\beta\delta} \right\} \end{aligned} \tag{d}$$

Bilden wir noch die Bezeichnung

$$\frac{\beta}{\psi} = \chi \tag{19}$$

und setzen δ aus (17) ein, so erhalten wir die endgültige Gleichung:

$$N\varphi = \frac{J_0 S}{2h} \cdot \frac{1}{\nu} \left(1 - \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right) \left\{1 - \frac{1 - e^{-\chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)}}{\chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)}\right\} \tag{20}$$

Aus (2), (15) und (19) erhalten wir die Dimensionen für k, φ und χ:

$$[k] = g \sec^{-1}; \qquad [\psi] = \mathrm{cm}^{-1} \sec^{-1/2}; \qquad [\chi] = \sec^{1/2},$$

und ferner

$$|J_0| = \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{cm}^2 \sec}; \qquad [S] = \mathrm{cm}^2; \qquad [\nu] = \sec^{-1},$$

so daß

$$|N| = \sec^{-1},$$

wie es auch sein soll.

Der Grenzwert des Bruches in den geschweiften Klammern ist nun

$$\lim_{\nu = \nu_0} \frac{1 - e^{-\chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)}}{\chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)} = 1,$$

so daß bei $\nu = \nu_0$ $N\varphi = 0$ ist, wie es auch an der Rotgrenze der Aktivität sein soll. Führen wir die Bezeichnungen

$$f = \frac{1 - e^{-z}}{z}; \qquad z = \chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)$$

ein, so erhalten wir

$$\frac{df}{dz} = z^{-2} e^{-z} (1 + z - e^z) = z^{-2} e^{-z} \left(-\frac{z^2}{1.2} - \frac{z^3}{1.2.3}\right) < 0,$$

und $1 - f > 0$, so daß die geschweifte Klammer in (20) eine positive Größe bedeutet und nur bei $\nu = \nu_0$ gleich Null wird.

Der Ausdruck (20) ist für die direkte Berechnung zu verwickelt, daher suchen wir eine Annäherung, indem wir $e^{-\chi \sqrt{\nu_0} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - 1\right)}$ in eine

Reihe entwickeln, und nur vier Glieder beibehalten. Dann haben wir statt (20):

$$N\varphi \cong \frac{J_0 S}{2h} \cdot \frac{1}{\nu}\left(1-\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right)$$
$$\left\{1-\frac{1-\left[1-\chi\sqrt{\nu_0}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)+\frac{\chi^2\nu_0}{1.2}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)^2-\frac{\chi^3\sqrt{\nu_0^3}}{1.2.3}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)^3\right]}{\chi\sqrt{\nu_0}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)}\right\},$$

$$N\varphi \cong \frac{S\chi\sqrt{\nu_0}}{4h} \cdot \frac{J}{\nu}\left(1-\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right)\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)\left[1-\frac{\chi}{3}\sqrt{\nu_0}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)\right].$$

Die Konstante ψ ist von der Größenordnung 10^{10}, daher [Gleichung (19)] ist χ sehr klein und wir können den zweiten Summanden in den eckigen Klammern streichen, dann erhalten wir

$$N\varphi \cong \frac{S\chi\sqrt{\nu_0}}{4h} \cdot \frac{J_0}{\nu}\left(1-\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\right)\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}-1\right)$$
$$\cong \frac{S\chi\sqrt{\nu_0}}{4h} \cdot \frac{J_0}{\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}+\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}-2\right). \qquad (21)$$

Die Gleichung (21) entspricht nun ganz befriedigend den Kurven des normalen Lichteffekts (vgl. die Kurven des § 6). Wir finden die Extremwerte der Kurve (21):

$$\frac{dN\varphi}{d\nu} = \nu^2 - 10\,\nu_0\nu + 9\,\nu_0^2 = 0,$$
$$\nu = 5\,\nu_0 \pm 4\,\nu_0 \begin{cases} \nu_{\min} = \nu_0 \\ \nu_{\max} = 9\,\nu_0 \end{cases} \qquad (22)$$

Die Kurve hat also ein Minimum an der Rotgrenze und ein Maximum weit im Ultraviolett. Das entspricht ganz den Tatsachen: bei geeigneten Versuchsbedingungen (für Metallschichten, die durch Destillation im Vakuum auf gekühlten Platten gewonnen sind) wird tatsächlich bei normalem Effekt ein Maximum im fernen Ultraviolett beobachtet [1]). Das spricht zugunsten der gewonnenen Resultate und der ihnen zugrunde gelegten Hypothese.

Dazu beseitigt die Gleichung (21) noch die Diskrepanz, die im Anfang des § 2 und am Ende des § 3 angeführt wurde.

Für die Änderung der kinetischen Energie des Elektrons schreiben wir jetzt (vgl. Ende § 3):

$$\tfrac{1}{2}\,m\,v_0{}_1^2 - \tfrac{1}{2}\,m\,v_1^2 = eV = P$$

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Sammlung Vieweg, Heft 1, 1914.

und

$$\tfrac{1}{2} m v_1^2 = \tfrac{1}{2} m v_{01}^2 - P, \qquad (a_1)$$

wo v_1 die Elektronengeschwindigkeit im Moment des Austritts aus dem Metall, und v_{01} die Geschwindigkeit im Moment des Eintritts in die Grenzschicht bedeuten und durch (13) bestimmt werden:

$$v_{01} = v_0 - \frac{k}{m} r. \qquad (b_1)$$

Setzen wir (b_1) in (a_1) ein, so erhalten wir die Einsteinsche Gleichung (II) in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2} m v_1^2 &= \frac{1}{2} m \left(v_0 - \frac{k}{m} r\right)^2 - P \\ &= h\nu \left(1 - \frac{\psi r}{\sqrt{\nu}}\right)^2 - P \\ &= h\nu \left(1 - \frac{\psi y_1}{\sqrt{\nu} \cos \Theta}\right)^2 - P \end{aligned}\right\} \qquad (11')$$

und das ergibt

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } y_1 = 0, \qquad \tfrac{1}{2} m v_1^2 = \varepsilon_{\max} = h\nu - P, \\ &\text{für } y_1 = \delta, \qquad \tfrac{1}{2} m v_1^2 = \varepsilon_{\min} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

d. h. wenn wir die Annahmen, die in diesem Paragraphen gemacht sind, auf die Einsteinsche Gleichung anwenden, erhalten wir ein richtiges Intervall der Geschwindigkeiten in der Verteilungskurve.

§ 5. Die Untersuchung des allgemeinen Falles führt wegen der Kompliziertheit der Resultate zu keinen konkreten Folgerungen, trotz der mannigfaltigen (dazu noch nicht einwandfreien) Vereinfachungen.

Wir nehmen der Einfachheit wegen an, daß die Konstante k in (2) bei dem Übergang aus dem Metall unverändert bleibt. Augenscheinlich unterscheidet sich die Bewegung des Elektrons im Metall durch nichts von dem im § 4 betrachteten, doch findet wegen der reibungsanalogen Kräfte in der Grenzschicht die Bewegung in dieser nicht auf der Parabel, sondern auf einer mehr komplizierten Kurve statt.

Es sei ds ein Element dieser Kurve, dann sind $\frac{dx}{ds}$ und $\frac{dy}{ds}$ die Richtungskosinusse. So haben wir die Bewegungsgleichungen:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k v \frac{dx}{ds},$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -m a - k v \frac{dy}{ds},$$

da aber

$$v = \frac{ds}{dt},$$

so ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} &= -\frac{k}{m}\cdot\frac{dx}{dt}\cdots \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= -a-\frac{k}{m}\cdot\frac{dy}{dt}\cdots \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

oder nach Intregration:

$$x = \left(\frac{m}{k}v_0 - r\right)\sin\Theta\left(1-e^{-\frac{k}{m}t}\right),$$

$$y = -\frac{m}{k}at + \left(\frac{m}{k}v_0 - r\right)\cos\Theta\left(1-e^{-\frac{k}{m}t}\right),$$

also (nach Elimination von t) ist die Gleichung der Trajektorie:

$$y = \frac{m^2}{k^2}a\lg\left[1-\frac{x}{\left(\frac{m}{k}v_0 - r\right)\sin\Theta}\right] + x\operatorname{ctg}\Theta. \tag{25}$$

Ferner ist

$$y_{\max} = \frac{m^2}{k^2}a\lg\left[\frac{\frac{m^2}{k^2}a}{\left(\frac{m}{k}v_0 - r\right)\cos\Theta}\right] + \left(\frac{m}{k}v_0 - r\right)\cos\Theta - \frac{m^2}{k^2}a.$$

Indem wir $y_{\max} = \Delta$ setzen, erhalten wir die Gleichung für den Grenzwinkel Θ_0:

$$\left.\begin{aligned} \frac{k^2}{m^2}\cdot\frac{\Delta}{a} + \frac{k^2}{m^2}\cdot\frac{y_1}{a} - \frac{kv_0}{ma}\cos\Theta_0 + 1 &= \varepsilon, \\ \frac{m^2a}{kmv_0\cos\Theta_0 - y_1} &= e^{\varepsilon}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Wir setzen hier annähernd $e^{\varepsilon} \cong 1+\varepsilon$, dann haben wir:

$$\begin{aligned} &-\underline{k^2m^2v_0^2\cos^2\Theta_0} + (\underline{m\Delta k^3v_0} + \underline{my_1k^3v_0} + mky_1v_0 + \underline{2km^3av_0})\cos\Theta_0 \\ &\quad -(\underline{m^4a^2} + \Delta y_1k^2 + y_1^2k^2 + 2m^2ay_1) = 0. \end{aligned}$$

Indem wir die unterstrichenen Glieder vernachlässigen, erhalten wir:

$$\cos\Theta_0 \cong \frac{k\Delta}{mv_1} + \frac{ky_1}{mv_0} + \frac{2ma}{kv_0},$$

oder

$$\cos\Theta_0 \cong \sqrt{\frac{v_0}{v}}\left[\frac{\psi}{\sqrt{v_0}}(\Delta + y_1) + \frac{\sqrt{v_0}}{\psi\Delta}\right] \tag{27}$$

und für die Tiefe der aktiven Schicht:

$$\Delta + \delta \cong \frac{\sqrt{\nu_1}}{\psi}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - \frac{\sqrt{\nu_0}}{\psi\Delta}\right). \tag{28}$$

Ferner ergibt sich leicht

$$1 - \cos\Theta_0 = \frac{\psi(\delta - y_1)}{\psi(\Delta + \delta) + \frac{\nu_0}{\psi\Delta}}.$$

Ferner haben wir, wie im § 4, für die Zahl der Elektronen:

$$N\varphi = \frac{J_0 S}{2h\nu} \cdot \frac{\psi\delta}{\psi(\Delta + \delta) + \frac{\nu_0}{\psi\Delta}} \cdot \left\{1 - \frac{1 - e^{-\beta\delta}}{\beta\delta}\right\}.$$

Setzen wir hier die Gleichung (28) ein, so erhalten wir endgültig:

$$N\varphi \cong \frac{J_0 S}{2h\nu}\left[\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - \frac{\sqrt{\nu_0}}{\psi\Delta}\right) - \frac{\psi\Delta}{\sqrt{\nu}}\right] \cdot \left\{1 - \frac{1 - e^{-\chi\left[\sqrt{\nu_0}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - \frac{\sqrt{\nu_0}}{\psi\Delta} - \frac{\Delta}{\psi}\right)\right]}}{\chi\left[\sqrt{\nu_0}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} - \frac{\sqrt{\nu_0}}{\psi\Delta} - \frac{\Delta}{\psi}\right)\right]}\right\} \tag{29}$$

oder, wenn wir nur drei Glieder der Entwicklung beibehalten:

$$N\varphi \cong \frac{S\chi J_0}{4h\nu}\left[\sqrt{\nu} + \frac{\nu_0^2}{\psi^2\Delta^2\sqrt{\nu}} - \frac{2\nu_0}{\psi\Delta} - \frac{\Delta}{\psi} + \frac{\nu_0}{\psi^2\sqrt{\nu}} - \psi\Delta + \frac{\nu_0}{\sqrt{\nu}} + \frac{\Delta^2}{\sqrt{\nu}}\right]. \tag{30}$$

§ 6. Aus dem Gesagten folgt also, daß der Fall des § 4 zu den am besten definierten Resultaten führt. Zum Vergleich der Gleichung (21) mit dem Experiment schreiben wir sie in folgender Weise:

$$N\varphi = \frac{\sqrt{\nu_0}}{4\psi} \cdot \frac{\beta J_0 S}{h\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$$

$$= \text{const}\,\frac{E}{h\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right), \tag{21a}$$

wo

$$\text{const} = \frac{\sqrt{\nu_0}}{4\psi} \quad \text{und} \quad E = \beta J_0 S$$

die Größe der absorbierten Lichtenergie bedeuten. Bei gegebenem $\nu = \nu_1$ können wir, weil darauf bezüglich $N\varphi = N\varphi_1$ aus dem Experiment bekannt ist, aus (21a) $\text{const} = \frac{\sqrt{\nu_0}}{4\psi}$ finden. Wenn die

Messungsresultate in coul/cal gegeben sind, erhalten wir, wenn wir durch $\varepsilon_1 \frac{\text{coul}}{\text{cal}}$ einen der experimentell gefundenen Werte bezeichnen, folgende Formeln zur Berechnung:

$$\text{const} = \frac{\sqrt{\nu_0}}{4\psi} = \frac{3 \cdot 10^9 \cdot h}{eE} \cdot \frac{\varepsilon_1 \nu_1}{\left(\sqrt{\frac{\nu_1}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 2\right)}$$

$$= 0{,}992 \cdot 10^{-15} \frac{\varepsilon_1 \nu_1}{\left(\sqrt{\frac{\nu_1}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 2\right)}, \tag{31}$$

$$\varepsilon_{\text{theor}} \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = \frac{\text{const}\, eE}{3 \cdot 10^9 h} \cdot \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$$

$$= 1{,}0081 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right). \tag{32}$$

In (31) und (32) ist angenommen:

$$e = 4{,}74 \cdot 10^{-10}\,\text{CGS} - \varepsilon; \qquad h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}\,\text{erg sec},$$
$$E = 1\,\text{cal} = 4{,}17 \cdot 10^7\,\text{erg}.$$

Ich benutzte die von Suhrmann[1]) an Pt und Ag unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Messungen:

I. Platin.

1. Pt_{III_0}, gemessen ohne Heizung, an der Oberfläche adsorbiertes Gas. $\lambda_0 = 266\,\text{m}\mu$, $\nu_0 = 112{,}7 \cdot 10^{13}$, $\nu_1 = 134{,}8 \cdot 10^{13}$, $\varepsilon_1 \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 65{,}8 \cdot 10^{-6}$, $\text{const} = 1099{,}86 \cdot 10^{-5}$, $\varepsilon_{\text{theor}} \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 1108 \cdot 10^{10} \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$.

2. Pt_{III_1}, gemessen nach 15 sec der Heizung, bei 1400° C, adsorbiertes Gas ist durch Heizung entfernt worden. $\lambda_0 = 315\,\text{m}\mu$, $\nu_0 = 95{,}2 \cdot 10^{13}$, $\nu_1 = 134{,}8 \cdot 10^{13}$, $\varepsilon_1 \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 339 \cdot 10^{-6}$, $\text{const} = 149{,}6 \cdot 10^{-5}$, $\varepsilon_{\text{theor}} \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 1508 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$.

3. Pt_{III_2}, 75 min Heizung zwischen zwei Messungsreihen bei 1500° C. $\lambda_0 = 300\,\text{m}\mu$, $\nu_0 = 100 \cdot 10^{13}$, $\nu_1 = 134{,}8 \cdot 10^{13}$, $\varepsilon_1 \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 94{,}4 \cdot 10^{-6}$, $\text{const} = 566{,}099 \cdot 10^{-5}$, $\varepsilon_{\text{theor}} \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 572 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right)$.

[1]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922.

Tabelle 1.

λ mμ	ν	Pt III_0		Pt III_1		Pt III_2	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
222,5	$134{,}8 \cdot 10^{13}$	$65{,}8 \cdot 10^{-6}$	$65{,}7 \cdot 10^{-6}$	$339 \cdot 10^{-6}$	$339{,}3 \cdot 10^{-6}$	$94{,}4 \cdot 10^{-6}$	$94{,}4 \cdot 10^{-6}$
224,0	133,9	62,7	63,2	329	325,7	88,7	90,95
226,2	132,6	57,4	54,3	309	312,2	82,1	85,80
230,1	130,4	47,2	45,4	277	285,0	66,9	77,22
237,8	126,2	24,1	27,7	203	236,7	42,1	61,20
239,9	125,1	19,09	24,4	188,9	223,2	36,2	57,20
248,2	120,9	6,67	11,1	140,0	176,4	24,0	42,33
254,0	118,1	2,20	4,43	130,2	147,8	17,71	33,18
257,6	116,5	0,732	2,216	101,0	131,2	12,73	28,60
265,5	113,0	0,0250	$\sim$0,000	65,5	99,5	6,40	18,88
269,9	111,2	—	—	44,6	81,4	3,01	14,30
280,3	107,0	—	—	14,96	48,25	0,446	5,89
289,3	103,7	—	—	4,33	25,64	0,079	1,77
296,7	101,1	—	—	0,890	13,57	0,0214	0,11
302,2	99,3	—	—	0,234	6,03	—	—
313,2	95,8	—	—	0,0423	$\sim$0,00	—	—

II. Silber.

1. Ag_{I_0}, ohne Heizung, an der Oberfläche adsorbiertes Gas.

$$\lambda_0 = 290\ \text{m}\mu,\ \nu_0 = 103{,}4 \cdot 10^{13},\ \nu_1 = 134{,}8 \cdot 10^{13},\ \varepsilon_1 \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 42{,}2 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{const} = 337{,}91 \cdot 10^{-5},\ \varepsilon_{\text{theor}} \frac{\text{coul}}{\text{cal}} = 340 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{\nu}\left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2\right).$$

Tabelle 2.

λ mμ	ν	Ag I_0		Ag I_1		Ag II_2	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
222,5	$134{,}8 \cdot 10^{13}$	$42{,}2 \cdot 10^{-6}$	$42{,}2 \cdot 10^{-6}$	$163{,}8 \cdot 10^{-6}$	$163{,}8 \cdot 10^{-6}$	$181{,}4 \cdot 10^{-6}$	$181{,}6 \cdot 10^{-6}$
224,0	133,9	40,9	42,1	149,2	157,3	173,7	174,3
226,2	132,6	35,0	39,4	145,3	150,7	172,7	167,1
230,1	130,4	30,4	35,0	135,6	137,6	167,2	152,5
237,8	126,2	17,10	26,86	104,2	114,3	128,5	126,7
239,9	125,1	14,43	24,48	94,8	107,7	121,5	119,4
248,2	120,9	6,37	17,00	72,4	85,2	101,1	94,4
254,0	118,1	3,07	12,58	62,1	71,3	91,5	79,1
257,6	116,5	1,502	10,20	48,4	63,3	74,6	70,2
265,5	113,0	0,165	6,12	29,0	48,1	50,5	53,3
269,9	111,2	0,0662	1,02	18,85	39,3	35,1	43,6
280,3	107,0	0,0318	$\sim$0,00	3,68	23,3	10,79	25,8
289,3	103,7	—	—	0,446	12,4	1,808	13,7
296,7	101,1	—	—	0,139	6,55	0,215	7,3
302,2	99,3	—	—	0,0256	2,91	0,0666	3,23
—	—	—	—	0,00961	0,00	0,0328	0,00

2. Ag_{I_1}, nach 20 sec Heizung bei 900° C, adsorbiertes Gas entfernt.

$\lambda_0 = 315\,m\mu$, $\nu_0 = 95{,}2 . 10^{13}$, $\nu_1 = 134{,}8 . 10^{13}$, $\varepsilon_1 \frac{coul}{cal} = 163{,}8 . 10^{-6}$,

$const = 722{,}89 . 10^{-5}$, $\varepsilon_{theor} \frac{coul}{cal} = 728 . 10^{10} . \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2 \right)$.

3. Ag_{II_2}, 1140 min Heizung zwischen zwei Meßreihen bei 900° C.

$\lambda_0 = 315\,m\mu$, $\nu_0 = 95{,}2 . 10^{13}$, $\nu_1 = 134{,}8 . 10^{13}$, $\varepsilon_1 \frac{coul}{cal} = 181{,}4 . 10^{-6}$,

$const = 800{,}56 . 10^{-5}$, $\varepsilon_{theor} \frac{coul}{cal} = 807 . 10^{10} . \frac{1}{\nu} \left(\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu}} - 2 \right)$.

Die Zusammenstellung der nach unserer Theorie berechneten und der von Suhrmann beobachteten Resultate ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die den Tabellen entsprechenden Kurven (Fig. 2 bis 7) weisen eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment auf, insbesondere für Pt_{III_0}, Pt_{III_1}, Ag_{I_1} und Ag_{II_2}.

Wir führen aber noch ein Resultat an, welches demjenigen von Partzsch und Hallwachs (l. c.) widerspricht: für die Tiefe der aktiven

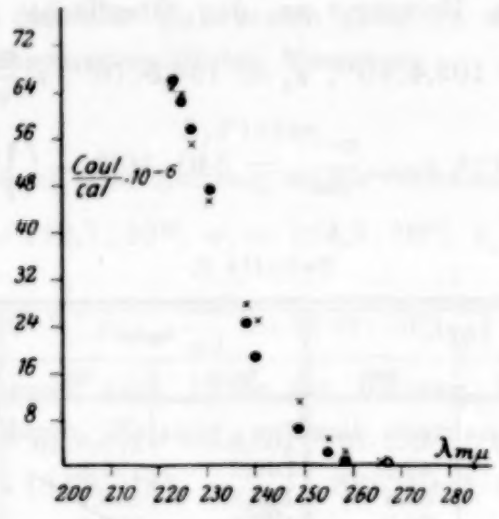


Fig. 2.

Pt_{III_0} $\begin{cases} \lambda_0 = 266\,m\mu, \\ \nu_0 = 112{,}7 . 10^{13}. \end{cases}$ ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

Schicht erhalten diese Forscher: $\delta \cong 45 . 10^{-7}$ cm (45 mμ), und diese Größe ergibt sich aus (31) und (17) berechnet z. B. für Pt_{III_2} bei $\nu = 134{,}8 . 10^{13}$. ($\nu_0 = 100 . 10^{13}$), $\delta = 36{,}4 . 10^{-4}$ cm (36,4 mμ), d. h. fast 10^3mal größer.

Anmerkung bei der Korrektur. Kürzlich ist in Phil. Mag. (2, 680, 1926) von J. J. Thomson eine eigenartige Methode für die

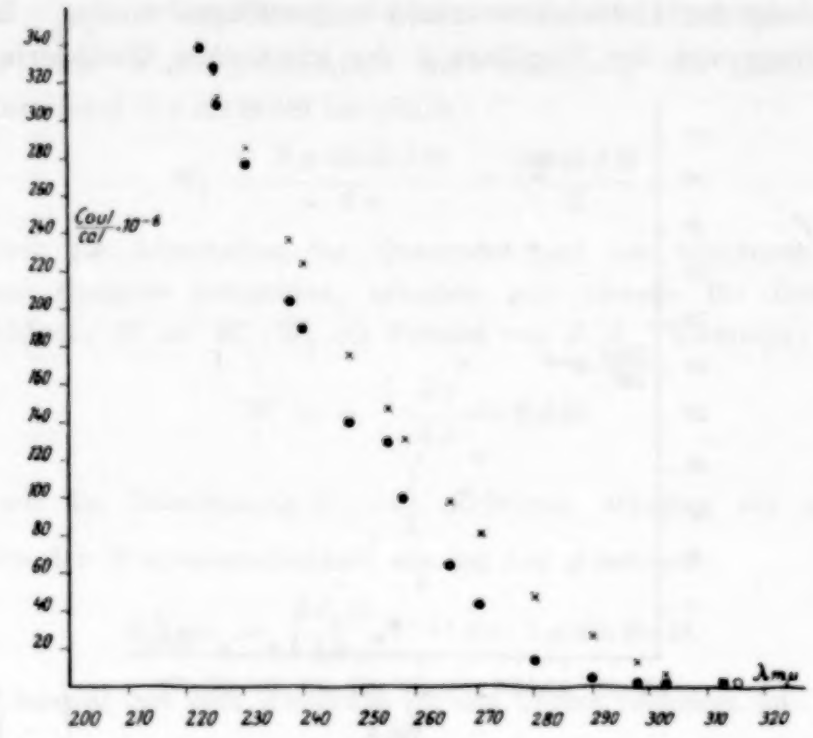


Fig. 3.

Pt_{III_1} $\begin{cases} \lambda_0 = 315\,m\mu, \\ \nu_0 = 95{,}2 \cdot 10^{13}. \end{cases}$ ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

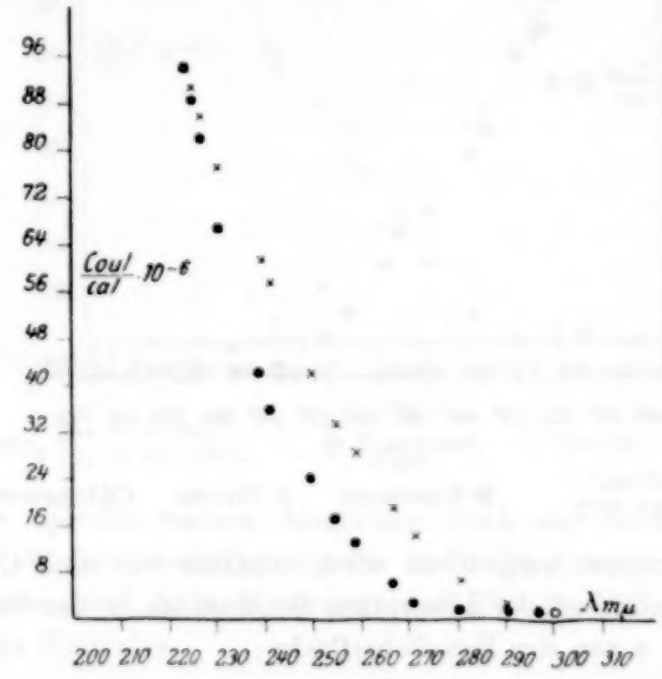


Fig. 4.

Pt_{III_2} $\begin{cases} \lambda_0 = 300\,m\mu, \\ \nu_0 = 100 \cdot 10^{13}. \end{cases}$ ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

Berechnung der Lichtelektronenzahl vorgeschlagen worden. Indem die Vorstellung von der Weglänge λ der kinetischen Gastheorie auf die

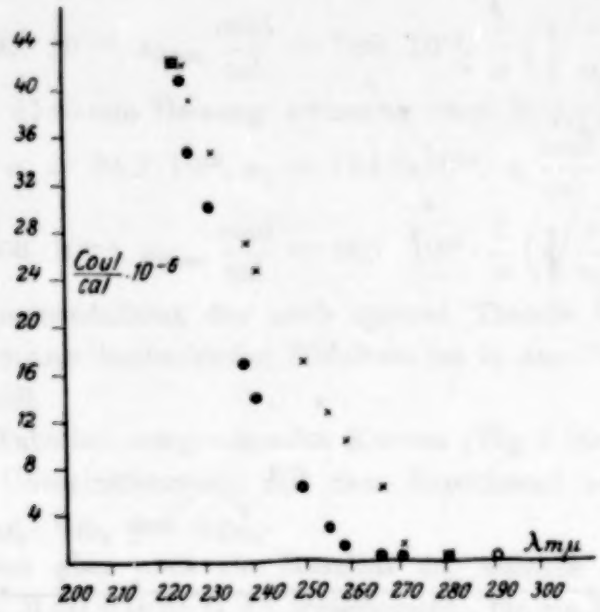


Fig. 5.

Ag_{I_0} { $\lambda_0 = 290$ mμ, $\nu_0 = 103{,}4 \cdot 10^{13}$. ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

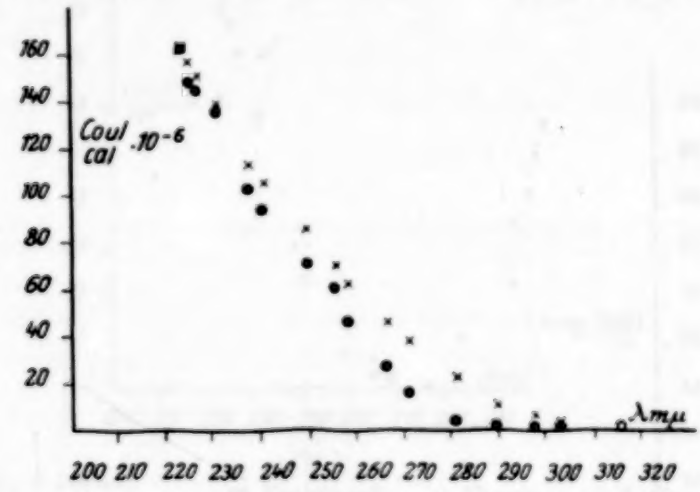


Fig. 6.

Ag_{I_1} { $\lambda_0 = 315$ mμ, $\nu_0 = 95{,}2 \cdot 10^{13}$. ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

Bewegung der Quanten ausgedehnt wird, erhalten wir nach Clausius für die Wahrscheinlichkeit der Absorption der Quanten in der Schicht dx in der Entfernung x von der Metalloberfläche:

$$W_1 = e^{-\frac{x}{\lambda}} \frac{dx}{\lambda},$$

wo $\lambda = \frac{1}{\pi \sigma^2 \nu}$, σ den Atomdurchmesser und ν die Atomzahl für 1 cm³ bedeuten; die Wahrscheinlichkeit der Auslösung des Elektrons im Elementarwinkel $2\pi \sin\Theta d\Theta$ ist gleich:

$$W_2 = \frac{2\pi \sin\Theta d\Theta}{4\pi} = \frac{\sin\Theta d\Theta}{2}.$$

Indem wir die Absorption des Quantums und des Elektrons als ein komplexes Ereignis betrachten, erhalten wir hieraus für ihre Wahrscheinlichkeit: $W = W_1 . W_2$ die Formel von J. J. Thomson:

$$W = e^{-\frac{x}{\lambda}} . \frac{dx}{2\lambda} \sin\Theta d\Theta. \qquad (\alpha)$$

Indem wir die Bezeichnung $\beta = \frac{1}{\lambda}$ einführen, erhalten wir nach der Definition der Wahrscheinlichkeit aus (α) den Ausdruck:

$$dN\varphi x = \frac{\beta J_0 S}{4\pi h\nu} \cdot e^{-\beta x} dx \, . \, 2\pi \sin\Theta d\Theta,$$

welcher formell mit dem Ausdruck (c) des Textes identisch ist.

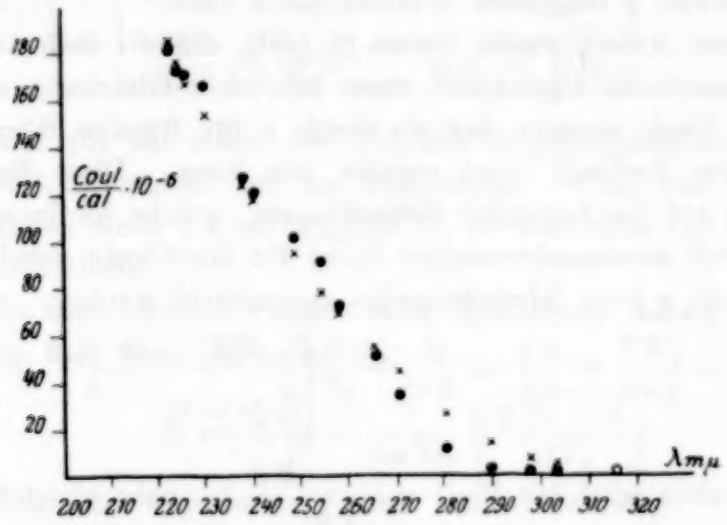


Fig. 7.

Ag_{II_2} { $\lambda_0 = 315$ mμ, $\nu_0 = 95{,}2 . 10^{13}$. ● Experiment. × Theorie. ○ Rotgrenze.

Ich spreche meinen herzlichen Dank aus meinem Lehrer, Herrn Prof. M. W. Schuleikin, für die stete Förderung meiner Arbeit und den Herren Prof. N. N. Andrejev und Prof. S. I. Wawilov für manche wertvolle Hinweise.

Zur Frage der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur.

Von A. Predwoditelew in Moskau.

(Eingegangen am 26. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, daß die Bemerkungen von A. Batschinsky und K. N. Schaposchnikow über meine Arbeit „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur" unbegründet sind. Es werden die Formeln für die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur angegeben, falls in der Gleichung $y^3 - qy - r = 0$ q negativ ist.

Über meine Arbeit „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur" [1]) haben die Herren Batschinsky und Schaposchnikow[2]) eine Bemerkung veröffentlicht, welche vier Beanstandungen enthält.

1. Der erste Punkt wird von den genannten Forschern folgendermaßen formuliert: „Irrig meint Herr Predwoditelew, daß die Gleichung

$$y^3 - qy - r = 0 \qquad (1)$$

nur bei positivem q imaginäre Wurzeln haben kann."

In meiner Arbeit wurde betont (S. 560), daß die Bedeutung nicht in dieser elementaren Eigenschaft einer kubischen Gleichung, die jedem bekannt ist, liegt, sondern daß die Größe q für flüssige Körper (weit vom kritischen Zustand) nicht negativ sein kann. Diese Behauptung gründete ich auf die folgenden Betrachtungen, welche ich in meiner erwähnten Arbeit auseinanderzusetzen leider für überflüssig gehalten habe.

Die Größe q kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$q = \frac{1}{3b^2} - \left\{\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right\} = \frac{1}{3b^2} - \frac{1}{v^2}\left\{\frac{RT}{\frac{a}{v^2}(v-b)} \cdot \frac{(v-b)}{b} + \frac{p}{\left(\frac{a}{v^2}\right)}\right\}.$$

Für Flüssigkeiten wird der Wert von $\dfrac{RT}{\left(\frac{a}{v^2}\right)(v-b)}$ nahe gleich Eins sein, denn es ist p klein im Vergleich mit (a/v^2). Deswegen wird annähernd

$$q = \frac{1}{3b^2} - \frac{(v-b)}{v^2 b}.$$

Wenn q negativ sein könnte, so würde die Ungleichung

$$v^2 + 3b^2 < 3bv$$

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 557, 1926.
[2]) Ebenda **38**, 573, 1926.

bestehen, die offenbar mit der van der Waalsschen Gleichung unverträglich wäre, laut welcher $v > b$ sein muß. Dennoch ist es nicht schwierig, aus dem Rahmen der oben angeführten physikalischen Beschränkungen, an welchen ich in meiner Arbeit festgehalten habe, heranzutreten.

Die Gleichung (1) hat eine Lösung, welche mittels trigonometrischer Funktionen auch für negative Werte von q ausgedrückt wird. Das negative q ist für einen solchen Zustand des Stoffes denkbar, für welchen p mit (a/v^2) vergleichbar ist (Dampf, kritischer Zustand).

Also wenn $q < 0$ und $r > 0$ ist, werden wir die folgende Formel für δ_t haben:

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + 2\operatorname{ctg} 2\alpha \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right). \tag{2}$$

Wenn $q < 0$ und $r < 0$ ist, so wird

$$\delta_t = \delta_k\left(1 - 2\operatorname{ctg} 2\alpha \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right) \tag{3}$$

sein.

Die beiden Formeln werden mit Hilfe der folgenden Bezeichnung erhalten:

$$\frac{4q^3}{27r^2} = \operatorname{tg}^2 x \qquad \operatorname{tg}\alpha = \sqrt[3]{\operatorname{tg}\frac{x}{2}}.$$

Die Formel (3) hat einen dem üblichen entgegengesetzten Verlauf der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur. Wenn eine physikalische Interpretation dieser Formel möglich ist, so wird diese nur in Ausnahmefällen durchführbar.

2. In dem zweiten Punkte ihrer Bemerkung weisen die Autoren darauf hin, daß, wenn ich meine Formel

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha} \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right) \tag{4}$$

mit der folgenden empirischen Formel von Saslawsky,

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{1{,}05\, T_k - T}{1{,}05\, T_k}}\right), \tag{4a}$$

identifiziere, ich mit demselben Rechte meine zweite Formel

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + 2\sin\gamma \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right) \tag{5}$$

mit ihr identifizieren muß. Dies führt aber zu der „sonderbaren Beziehung"

$$2\sin\gamma = 2{,}73. \tag{6}$$

Die Autoren verschweigen aber dabei vollkommen, daß die Formel (5) sich auf das ungereimte Gebiet der van der Waalsschen Gleichung bezieht, das Gebiet nämlich, wo es drei verschiedene reelle Wurzeln und folglich drei verschiedene Lösungen vom Typus (5) gibt.

Wegen dieser physikalischen Ungereimtheit habe ich die Formel (5) mit der Formel von Saslawsky nicht indentifiziert.

3. Die dritte Bemerkung der Herren Batschinsky und Schaposchnikow enthält eine undeutliche Erwähnung der prinzipiellen Unmöglichkeit der Identifizierung der von mir erhaltenen Formeln mit der Formel von Saslawsky (und ebenso mit derjenigen von Schaposchnikow) „weil die letztere sich auf die Grenzkurve, die erste sich auf eine Isobare beziehen". Wenn man aber die theoretisch erhaltenen Formeln (4) und (2) mit der empirischen Formel (4a) von Saslawsky nebeneinanderstellt, so wird man kaum von einer zufälligen Übereinstimmung ihrer funktionellen Gestalt reden können.

Des weiteren wird es kaum ein Zufall sein, daß die empirische Relation von Schaposchnikow

$$\delta_t = n\delta'_t + b,$$

wo δ_t und δ'_t die kritischen Dichten von zwei Flüssigkeiten in gleichen Abständen von der kritischen Temperatur und n und b bestimmte Konstanten bedeuten, mit meiner Formel

$$\delta_t = \frac{\delta_k}{\delta'_k}\varphi \,.\, \delta'_t + \delta_k(1-\varphi)$$

identisch ist, welche ebenso aus den Formeln (2), (4) wie aus (5) folgt und in welcher die Größen $\delta_k/\delta'_k \,.\, \varphi$ und $\delta_k(1-\varphi)$ beinahe konstant sind, denn φ hat nur einen langsamen Gang mit der Temperaturänderung.

4. Der vierte Punkt der Bemerkung der Herren Batschinsky und Schaposchnikow enthält nichts objektiv Interessantes; die Autoren sprechen ihre Verwunderung erstens darüber aus, daß ich die kritischen Dichten, seien es die von Young angegebenen, „experimentelle Werte der kritischen Dichte" nenne, und zweitens über meinen Schlußsatz: „Die erhaltenen Resultate erwecken das Bedenken, ob die Schlüsse von K. N. Schaposchnikow, welche er in seiner Arbeit »Zur Existenz der kritischen Dichte« über kritischen Zustand gezogen hat, richtig sind."

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 10. Oktober 1926.

Erwiderung auf die letzte Bemerkung des Herrn W. Kast[1]) zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“[2]).

Von G. Szivessy in Münster in Westf.

(Eingegangen am 10. November 1926.)

1. Zu der „Feststellung“ des Herrn Kast möchte ich bemerken, daß ich auf seine von ihm als „Beweisgründe“ bezeichneten Vorstellungen so ausführlich eingegangen bin[3]), als überhaupt möglich war, ohne den Raum dieser Zeitschrift zu mißbrauchen.

2. Die von Herrn Kast neuerdings durch „genauere Rechnung“ ermittelte Relaxationszeit ist falsch. Berechnet man dieselbe in der bekannten Weise aus Dielektrizitätskonstante [$> 4{,}6$[4])] und Leitvermögen [$< 5 \cdot 10^{-8}$[5])], so erhält man als untere Grenze mindestens $8 \cdot 10^{-6}$ sec. Da sich die untere Grenze der nach der Dipoltheorie zu erwartenden Potentialdifferenz auf $2{,}2 \cdot 10^{4}$ Volt belief[6]), so hätte der nach Herrn Kasts Vorstellungen zu erwartende Spannungsstoß mindestens $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ Voltsec betragen müssen; dieser würde bei meiner Versuchsanordnung einen Ausschlag des Elektrometers[7]) von mindestens 30 Skalenteilen hervorgerufen haben, der sich der Beobachtung unmöglich hatte entziehen können.

---

[1]) W. Kast, ZS. f. Phys. **39**, 490, 1926.

[2]) G. Szivessy, ebenda **34**, 474, 1925.

[3]) Derselbe, ebenda **38**, 159, 1926.

[4]) Die Dielektrizitätskonstante ist in der anisotrop-flüssigen Phase mit der Temperatur nur wenig veränderlich und beträgt z. B. für *p*-Azoxyphenetol 5,6, für Azoxyanisol 5,3, für Anisolazoxyphenetol 4,8. Vgl. hierzu E. Eichwald, Neuere Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. Dissert. Marburg 1905; C. Bühner, Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten. Dissert. Marburg 1906; B. Specht, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle. Dissert. Halle 1908.

[5]) Das Leitvermögen der benutzten anisotropen Flüssigkeiten wurde besonders gemessen. Es war am größten bei *p*-Azoxyanisol und betrug hier $5 \cdot 10^{-8}$; diese Zahl nehmen wir als obere Grenze. Bei den übrigen Flüssigkeiten war das Leitvermögen noch geringer und betrug z. B. bei *p*-Azoxyphenetol $5 \cdot 10^{-9}$. Diese Werte beziehen sich auf die anisotrop-flüssige Phase etwa in der Mitte zwischen Schmelz- und Klärungspunkt und sind in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben von Th. Svedberg (Ann. d. Phys. **44**, 1132, 1914; Jahrb. f. Radioakt. **12**, 131, 1915).

[6]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **34**, 480, 1925.

[7]) Statischer Reduktionsfaktor des Elektrometers $4 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skalenteil, Schwingungsdauer 5,2 sec, Dämpfungsverhältnis 4.

3. Übrigens blieb der nach der Dipoltheorie zu erwartende Effekt auch aus, als gelegentlich ein so empfindliches Elektrometer benutzt wurde [1]), daß der in Rede stehende einmalige Spannungsstoß einen Ausschlag von mindestens 200 Skalenteilen hätte erzeugen müssen [2]).

Selbst wenn also die Vorstellungen des Herrn Kast richtig wären, müßte man aus dem negativen Resultat meiner Versuche auf das Fehlen des magnetoelektrischen Richteffekts schließen.

Mit diesen Bemerkungen ist für mich die Polemik mit Herrn Kast abgeschlossen.

Münster i. Westf., Physikal. Institut d. Universität, November 1926.

---

[1]) Statischer Reduktionsfaktor des Elektrometers $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Volt/Skalenteil, Schwingungsdauer 17,4 sec, Dämpfungsverhältnis 8.

[2]) Bei diesen Kontrollversuchen wurde *p*-Azoxyphenetol benutzt.

Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen der Röntgenstrahlen.

Von **R. Glocker** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1926.)

I. Definitionen. Die Intensitätsabnahme eines parallelen homogenen[1]) Röntgenstrahlenbündels beim Durchgang durch ein Medium von der Dicke D cm berechnet sich aus der Gleichung

$$I = I_0 e^{-\mu D}. \tag{1}$$

Die Materialkonstante μ heißt „Schwächungskoeffizient“[2]). Die Schwächung der Röntgenstrahlen erfolgt teils durch Zerstreuung, teils durch Absorption, so daß gilt

$$\mu = \sigma + \bar{\mu}$$

Schwächungskoeffizient = Streukoeffizient + Absorptionskoeffizient.

Die absorbierte Energie wird zum Teil in Fluoreszenzröntgenstrahlung, zum Teil in Elektronenstrahlungsenergie (Photoelektronen) verwandelt. Als „Ausbeute“[3]) an Fluoreszenzröntgenstrahlung p' bzw. an Photoelektronenenergie p sei definiert derjenige Bruchteil der absorbierten Primärstrahlungsenergie, der in Form von Fluoreszenzstrahlung bzw. von Photoelektronen wieder in Erscheinung tritt. Es ist also

$$p + p' = 1.$$

Die gestreute Energie tritt ebenfalls in zwei verschiedenen Formen wieder auf, nämlich 1. als Röntgenstrahlung mit einer aus dem Comptoneffekt je nach der Streurichtung sich ergebenden Vergrößerung der Wellenlänge und 2. als Energie von Rückstoßelektronen (Comptonelektronen). Es gilt somit

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_z$$

Streukoeffizient = Streustrahlungskoeffizient[3]) + Rückstoßkoeffizient.

II. Ionisationswirkung. Ist $I_{abs.}$ die in einer Sekunde in dem Gasvolumen absorbierte Röntgenstrahlenenergie, i der Ionisationsstrom und ε die Ionisierungsarbeit, d. h. die zur Erzeugung eines Ionenpaares

---

[1]) Homogen in bezug auf die spektrale Ausdehnung (einheitlicher Absorptionskoeffizient).

[2]) R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 66, 1918.

[3]) Terminologie nach W. Bothe, Handb. d. Phys. XXIII, 310, 1926.

erforderliche Arbeit, so ist, abgesehen von einer von der Wahl der Maßeinheiten abhängigen Konstante,

$$i = \frac{I_{abs.}}{\varepsilon}. \tag{2}$$

Nach den Untersuchungen von Kulenkampff[1]) und Kircher und Schmitz[2]) an Luft ist von 0,5 bis 2,0 Ångström ε von der Wellenlänge unabhängig. Wie von dem Verfasser[3]) an anderer Stelle gezeigt worden ist, liefern die Messungen von Kircher und Schmitz auch im kurzwelligen Gebiet einen konstanten Wert für ε, sobald man berücksichtigt, daß bei der Berechnung von ε aus Gleichung (2) für $I_{abs.}$ nicht nur die absorbierte, sondern auch die in Rückstoßelektronenenergie verwandelte, gestreute Energie einzusetzen ist. Ist L die Länge der Ionisationskammer, so lautet nunmehr Gleichung (2)

$$i = \frac{I_0(1 - e^{-(\bar{\mu}+\sigma)L})}{\varepsilon}, \tag{3}$$

wobei I_0 die auf die Vorderseite der Kammer auffallende Strahlungsintensität ist.

Die zur Auswertung der Meßergebnisse erforderlichen Werte der Luftabsorptionskoeffizienten wurden von Kircher und Schmitz wegen der Gleichheit der effektiven Atomzahl der Luft und des Wassers aus μ_{H_2O}[4]) durch Abzug des aus der Comptonschen Formel errechneten Streukoeffizienten σ erhalten. Wegen der anormal[5]) großen Streuung des Wasserstoffatoms werden aber durch Abzug des normalen Streukoeffizienten σ viel zu große Werte für $\bar{\mu}_{H_2O}$ und damit auch für $\bar{\mu}_{Luft}$ erhalten[6]). Die Folge davon ist ein scheinbares Ansteigen der Ionisierungsarbeit mit abnehmender Wellenlänge. Dieses theoretisch unverständliche Ergebnis wird richtig gestellt[7]), sobald an Stelle von μ_{H_2O} die Werte μ_O zur Berechnung verwendet werden.

[1]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

[2]) H. Kircher und W. Schmitz, ZS. f. Phys. **86**, 484, 1926.

[3]) ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926.

[4]) C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284, 1921.

[5]) Derselbe, ebenda **20**, 688, 1922, findet bei Ausmessung der azimutalen Verteilung der Streuung des Wasserstoffs für $\lambda = 0{,}71$ Å den Wert $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}46$, für Kohlenstoff $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}20$.

[6]) Die Ausnahmestellung des Wassers ist aus einem Vergleich der Hewlettschen Messungen an Wasser und Sauerstoff deutlich zu ersehen: für lange Wellen ist $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_O > \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2O}$, während für $\lambda < 0{,}3$ Å sich dieses Verhältnis umkehrt.

[7]) R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926.

Für Luft als ionisiertes Gas liefern die Messungen unter Berücksichtigung der erwähnten Korrektionen im ganzen untersuchten Spektralbereich von 0,2 bis 2,0 Å für ε ein- und denselben Wert, dessen absolute Größe nach Kulenkampff 35 Volt, nach Kircher und Schmitz 21 Volt beträgt. Wie die Gleichung (3) lehrt, ist somit der Ionisationsstrom unabhängig von der Wellenlänge ein Maß für die absorbierte Röntgenenergie (einschließlich des in Rückstoßelektronenenergie verwandelten Bruchteiles der gestreuten Energie).

Liegt im untersuchten Spektralbereich eine Absorptionskante eines in dem absorbierenden Mediums enthaltenen Elements, so ist in Gleichung (3) nicht der volle Betrag von $\bar{\mu}$ einzusetzen, wie aus Barklas Messungen[1]) der Absorption und der Ionisation von Bromäthyldampf beiderseits der Bromkante hervorgeht. Auf der langwelligen Seite ist $p = 1$, auf der kurzwelligen Seite ist $p < 1$ und nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu, um schließlich bei großer Entfernung von der Absorptionskante wieder den Wert 1 zu erreichen. Die von verschiedenen Seiten[2]) beobachtete Tatsache, daß beim Überschreiten einer Absorptionskante der Emissionskoeffizient für Photoelektronen eine geringere Zunahme erfährt als der Absorptionskoeffizient, ist darin begründet, daß ein Teil der absorbierten Energie jenseits der Kante in Fluoreszenzröntgenstrahlung verwandelt wird. Dazu kommt, daß in der Nähe der Absorptionskante auf der kurzwelligen Seite die Elektronen des betreffenden Energieniveaus im Atom, dem die Kante zuzuordnen ist, eine gegenüber der Größe des absorbierten Strahlungsquantes $h\nu$ nicht zu vernachlässigende Ablösearbeit besitzen, worauf Kossel[3]) erstmals hingewiesen hat. Bei Bestrahlung von Luft mit der Wellenlänge $\lambda = 2$ Å ist die Ablösearbeit der K-Elektronen des Argons ($\lambda_A = 3{,}8$ Å) etwa halb so groß, wie das absorbierte Strahlungsquant. Trotz des geringen Argongehalts der Luft macht sich dieser Umstand wegen der Zunahme der Absorption mit der dritten Potenz der Atomzahl für die Gesamtionisation der Luft deutlich bemerkbar: $^1/_8$ der insgesamt in der Luft von $\lambda = 2$ Å ausgelösten Elektronen besitzen nur eine kinetische Energie, welche die Hälfte der absorbierten Röntgenenergie beträgt.

---

[1]) Phil. Trans. **217**, 315, 1918.

[2]) W. H. Bragg und H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. **85**, 349, 1911; C. G. Barkla und G. Shearer, Phil. Mag. **30**, 745, 1915; C. G. Barkla und A. E. Dallas, ebenda **47**, 1, 1924.

[3]) ZS. f. Phys. **19**, 339, 1923.

Wie das eben angeführte Beispiel zeigt, ist bei Ionisationsmessungen eine Beachtung der Wirkungen einer Absorptionskante auf die Photoelektronenemission auch dann notwendig, wenn die Absorptionskante nicht im eigentlichen Meßbereich liegt.

Um der Veränderlichkeit der Elektronenausbeute p mit der Wellenlänge Rechnung zu tragen, ist die Gleichung (3) in folgender Weise abzuändern:

$$i = \frac{I_0 (1 - e^{-(p\bar{\mu} + a_v) L})}{\varepsilon}. \tag{4}$$

Der Klammerausdruck im Zähler stellt den in kinetische Energie bewegter Elektronen verwandelten Bruchteil der auffallenden Röntgenstrahlenintensität dar, welcher mit γ bezeichnet werden möge; dann ergibt sich eine sehr einfache Gesetzmäßigkeit zwischen Ionisationsstrom i und auffallender Röntgenstrahlenintensität I_0:

$$\frac{i}{\gamma \cdot I_0} = \text{const in bezug auf die Wellenlänge.} \tag{5}$$

Dies ist die Grundgleichung der Intensitätsbestimmung von Röntgenstrahlen mit Hilfe von Ionisationsmessungen.

So einfach die Form dieses Grundgesetzes ist, so schwierig ist häufig in praktischen Fällen die genaue Ermittlung der die Größe γ bestimmenden Koeffizienten. Insbesondere sind die Daten über die Größe p in Abhängigkeit von der Wellenlänge noch sehr mangelhaft, so daß es geraten erscheint, bei Intensitätsmessungen an Strahlungen verschiedener Wellenlänge nur solche Gase zu verwenden, deren Komponenten weit außerhalb des Meßbereiches liegende Absorptionskanten haben; in diesem Falle darf unbedenklich $p = 1$ gesetzt werden. Keinesfalls aber ist es erlaubt, wie es mitunter schon geschehen ist, bei Messungen mit Gasen, die in der Nähe des Meßbereiches, wenn auch außerhalb desselben, eine Absorptionskante haben, bei der Ermittlung der Strahlungsintensitäten aus den Ionisationsströmen die volle absorbierte Energie in Rechnung zu stellen.

Wird z. B. die Intensität zweier Spektrallinien $\lambda_1 = 0{,}71$ Å und $\lambda_2 = 0{,}49$ Å in einer Bromäthylkammer[1]) gemessen und gleiche Ionisationswirkung gefunden, so beträgt das Intensitätsverhältnis nach Gleichung (4)

$$J_1 : J_2 = 1 : 2{,}2,$$

[1]) Der Einfachheit halber ist bei dem Beispiel vorausgesetzt, daß $1 - e^{-\bar{\mu} L} = \bar{\mu} L$ näherungsweise gesetzt werden darf.

da nach Barklas Messungen $p_1 = 0{,}54$, $p_2 = 0{,}73$ ist, während bei Berechnung auf Grund der gesamten absorbierten Energie sich $J_1 : J_2 = 1 : 3$ ergeben würde.

III. Photographische Wirkung. Das Verhältnis der photographischen Wirkung (Schwärzung S) zur Ionisationswirkung (Ionisationsstrom in Luft i) wurde für Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge (0,14 Å bis 1,94 Å) von Berthold und Glocker[1]) experimentell bestimmt; S war in allen Fällen gleich groß. Ist $\frac{S'}{i'}$ das auf gleiche absorbierte Röntgenenergie bezogene Verhältnis, so gilt

$$\frac{S'}{i'} = \frac{S}{i} \frac{(1 - e^{-\bar{\mu}_G L})}{(1 - e^{-\bar{\mu}_P D})} \tag{6}$$

$\bar{\mu}_G$ Absorptionskoeffizient der Luft,
$\bar{\mu}_P$ Absorptionskoeffizient der Bromsilberschicht,
L Länge der Ionisationskammer,
D effektive Dicke der Bromsilberschicht.

Eine Neuberechnung der rechten Seite von Gleichung (6) unter Benutzung neuerer Werte der Luftabsorptionskoeffizienten[2]) liefert für $\frac{S'}{I'}$ den in Fig. 1 gezeichneten Kurvenzug, während sich früher für $\frac{S'}{i'} = f(\nu)$ (ν Frequenz der Röntgenstrahlen) eine Gerade mit ähnlicher Neigung, aber ohne Sprungstellen ergeben hatte. Daß bei der Umrechnung auf gleiche absorbierte Röntgenenergie an der Brom- bzw. Silberkante Unstetigkeiten auftreten, ist zunächst überraschend, wird aber verständlich, sobald man bedenkt, daß auf der kurzwelligen Seite einer Absorptionskante nur ein Teil der absorbierten Röntgenenergie in Photoelektronenenergie transformiert wird. Wie der Verfasser an anderer Stelle[3]) kürzlich gezeigt hat, ergeben sich bei Berücksichtigung dieser Tatsache unter Benutzung der Barklaschen p Werte für die Elektronenausbeute des Brom[4]) solche Punktlagen in Fig. 1, daß jenseits der Brom- und Silberkante $\frac{S'}{i'}$ ebenfalls einen konstanten Wert annimmt [gestrichelte[5])

---

[1]) R. Berthold und R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925; R. Berthold, Ann. d. Phys. **76**, 409, 1925.

[2]) A. Olson, E. Dershem und H. Storch, Phys. Rev. **21**, 30, 1923.

[3]) ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926.

[4]) Und der Annahme gleicher Wellenlängenabhängigkeit des p für Silber.

[5]) Wegen des später zu besprechenden Einflusses der Rückstoßelektronen im Gebiet der kurzwelligen Strahlen ist die Gerade nur bis $\nu = 11 \cdot 10^{18}$ eingezeichnet.

Gerade in Fig. 1]. $\frac{S'}{i'}$ ist also konstant, wenn in Gleichung (6) als Exponent der e-Funktion im Zähler statt $\bar{\mu}_G D$ geschrieben wird $p\,\bar{\mu}_G D$. Ist γ bzw. γ' der in kinetische Energie bewegter Elektronen im Gas bzw. im Bromsilber umgewandelte Bruchteil der primären Strahlungsenergie, so läßt sich Gleichung (6) so schreiben

$$\frac{S \cdot \gamma}{i \cdot \gamma'} = \text{const in bezug auf die Wellenlänge.} \qquad (7)$$

Hieraus folgt unter Berücksichtigung der Gleichung (5)

$$\frac{S}{\gamma' \cdot I_0} = \text{const.} \qquad (8)$$

Gleichung (8) läßt sich in Worten folgendermaßen ausdrücken: Bei Exposition auf gleiche Schwärzung ist die photographische

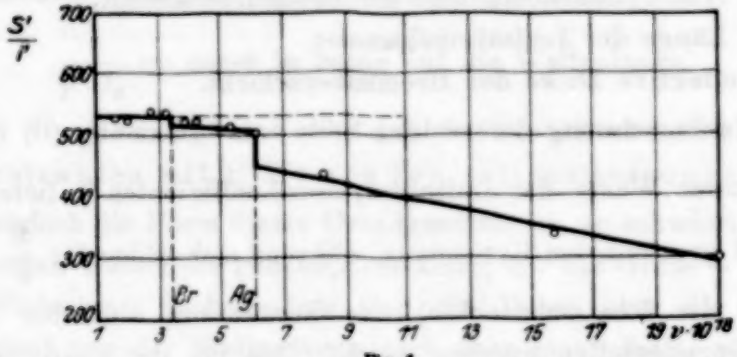


Fig. 1.
Schwärzung zu Ionisation bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie.

Wirkung unabhängig von der Wellenlänge ein Maß für den in kinetische Elektronenenergie umgesetzten Teil der auffallenden Röntgenstrahlenenergie. Aus dieser Übereinstimmung in energetischer Hinsicht muß der Schluß gezogen werden, daß die photolytische Aufspaltung eines Bromsilbermoleküls durch Röntgenstrahlenwirkung ein ähnlicher Vorgang ist wie die Ionisierung eines Gases.

Von der Einschränkung, daß stets auf gleiche Schwärzung exponiert werden soll, kann man durch Anwendung einer bestimmten Entwicklungsweise[1]), die bis etwa $S = 1$ eine geradlinige Schwärzungskurve liefert, loskommen, da die Form der Schwärzungskurve[2]) für Strahlen verschiedener Wellenlänge die gleiche ist.

---

[1]) R. Glocker und W. Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1920; W. Busse, ZS. f. Phys. **34**, 11, 1925.

[2]) W. Friedrich und P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914; R. Glocker und W. Traub, l. c.

Bei Einhaltung des geradlinigen Teiles der Schwärzungskurve kann somit die absolute Schwärzung einer photographischen Platte als Maß für Intensitätsbestimmungen an homogenen Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge verwendet werden, während ihre Anwendung bisher auf Intensitätsbestimmungen an Röntgenstrahlen gleicher Wellenlänge beschränkt war. Bei der rechnerischen Bestimmung der Intensität aus der Schwärzung gemäß Gleichung (8) können allerdings zunächst noch keine großen Ansprüche an die Genauigkeit der Methode gemacht werden, da der zur Berechnung von γ' erforderliche Faktor p (Photoelektronenausbeute) erst näherungsweise bekannt ist. Man wird daher für praktische Messungen die experimentell gefundene Beziehung[1]) zwischen Schwärzung S und auffallender Strahlungsintensität I_0 (Fig. 2) als Auswertungsgrundlage vorziehen.

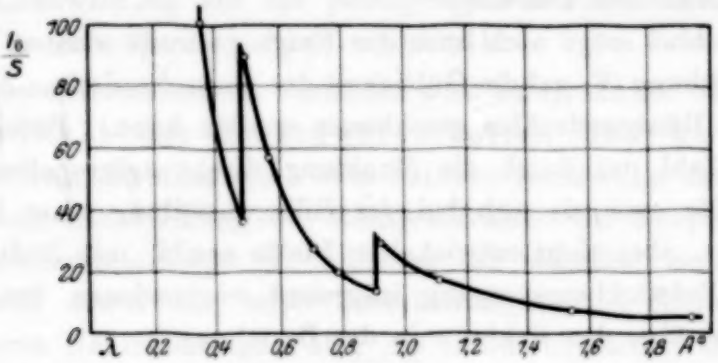


Fig. 2.
Empfindlichkeit der photographischen Platte für verschiedene Wellenlängen.

Bezeichnet man in dem Grundgesetz der Ionisation [Gleichung (5)] und der photographischen Wirkung [Gleichung (8)] den in kinetische Energie von Sekundärelektronen umgesetzten Bruchteil der in der Zeiteinheit auffallenden Röntgenstrahlenenergie kurz als „Elektronenumsatz", so ergibt sich für beide Vorgänge folgende einfache Beziehung zwischen der beobachteten Wirkung (Ionisationsstrom bzw. Schwärzung in der Zeiteinheit) und der auffallenden Röntgenstrahlenintensität

$$\frac{\text{Wirkung}}{\text{Elektronenumsatz} \times \text{Röntgenstrahlenintensität}} = \text{const.}$$ in bezug auf die Wellenlänge.

Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß diese einfache Beziehung auch für andere Wirkungen der Röntgenstrahlen (Photolysen, Erregung von Fluoreszenzlicht, biologische

[1]) R. Berthold und R. Glocker, l. c. Reduktion der Ionisation auf absolute Energie nach Kulenkampff. Effektive Bromsilberdicke $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm.

Wirkungen) sich als gültig erweisen wird. Experimentelle Untersuchungen hierüber sind zurzeit im Gange.

Die quantitative Berechnung des Einflusses der Rückstoßelektronen der Luft[1]) auf das Verhältnis Schwärzung zu Ionisation $\frac{S'}{i''}$ unter Benutzung der Comptonschen Formel für den Rückstoßkoeffizienten ergibt für die beiden kurzwelligsten Meßpunkte in Fig. 1 eine Erhöhung der Ordinate auf das Zwei- bis Vierfache, also eine viel zu große Korrektion. Die Comptonsche Formel liefert offensichtlich zu große Werte für die Rückstoßelektronenenergie, was theoretisch verständlich wird, wenn man bedenkt, daß bei der Ableitung der Formel der Idealfall der Streuung an freien Elektronen vorausgesetzt wird, während beim Streuprozeß eines leichtatomigen Körpers zweifellos die Streuung an gebundenen Elektronen überwiegt.

Zum Schluß möge noch kurz die Frage gestreift werden, inwieweit aus der Gleichung (8) auf die Gültigkeit des photochemischen Äquivalenzgesetzes für Röntgenstrahlen geschlossen werden kann. Bezeichnet man mit Z die Zahl der durch die Strahlung direkt aufgespaltenen Bromsilbermoleküle, wie sie sich bei der Silberausfällung einer bestrahlten und fixierten, aber nicht entwickelten Platte ergibt, mit N die Zahl der nach dem Entwicklungsvorgang insgesamt vorhandenen freien Silberatome, so ist über den Faktor c in der Beziehung

$$N = cZ \tag{9}$$

aus den Messungen von Eggert und Noddack[2]) an Licht bekannt, daß seine Größenordnung etwa 10^8 ist. Über die Wellenlängenabhängigkeit ist weder bei Licht noch bei Röntgenstrahlen Näheres bekannt.

Bei den Versuchen von Berthold und Glocker[3]) kann aus der Gleichheit der Schwärzung auf Gleichheit der Zahl N' geschlossen werden, so daß das in Gleichung (8) enthaltene Ergebnis der Versuche sich nunmehr so schreiben läßt:

$$\frac{N}{\gamma' I_0} = \text{const} \tag{10}$$

in bezug auf die Wellenlänge, oder

$$\frac{cZ}{\gamma' I_0} = \text{const}. \tag{11}$$

---

[1]) Da für Bromsilber $\bar{\mu}_{AgBr} \gg \sigma_v$ ist, so kommen die Rückstoßelektronen nur in Betracht für die Berechnung der Ionisation.

[2]) ZS. f. Phys. **20**, 299. 1923.

[3]) l. c.

Im Falle der Gültigkeit des photochemischen Äquivalenzgesetzes müßte eine Beziehung existieren von der Form

$$\frac{Z h \nu}{\gamma' I_0} = \text{const.} \qquad (12)$$

Für die Deutung der Gleichung (11) bestehen zwei Möglichkeiten: 1. Veränderlichkeit von c proportional mit $h\nu$ und Gültigkeit des Äquivalenzgesetzes; 2. Ungültigkeit des Äquivalenzgesetzes.

Der erste Fall ist zu verneinen, da es äußerst unwahrscheinlich ist, daß zwischen den primär in Freiheit gesetzten Silberatomen und den durch den Entwicklungsprozeß befreiten Silberatomen eine Quantenbeziehung existiert. Es bleibt somit nur der Schluß übrig, daß das photochemische Äquivalenzgesetz, das von Eggert und Noddack bei der Lichtwirkung auf die photographische Platte bestätigt werden konnte, für Röntgenstrahlen nicht gilt.

Dieses unterschiedliche Verhalten wird auf Grund der oben erwähnten Ähnlichkeit der Röntgenionisation und der Röntgenschwärzung verständlich. Wie bei der Ionisierung eines Gases, so beruht auch die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte größtenteils[1]) auf der Wirkung der sekundär ausgelösten Elektronen, von denen man unter Berücksichtigung der Gleichung (8) und der neueren Untersuchungen über die Ionisierungsarbeit annehmen muß, daß die photochemische Wirkung, bezogen auf gleiche kinetische Energie, für Elektronen aller Geschwindigkeiten gleich groß ist. Es ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß bei einer Bestimmung der Zahl Z der direkt durch Röntgenstrahlenwirkung, ohne nachfolgende Entwicklung, in Freiheit gesetzten Silberatome, sich das photochemische Äquivalenzgesetz nicht bestätigt finden wird, da die direkt befreiten Z Atome, im Gegensatz zu der Lichtwirkung, einem Sekundärprozeß[1]) ihre Entstehung verdanken.

IV. Erregung von Fluoreszenzröntgenstrahlung. Nach der von Kossel[2]) entwickelten Vorstellung wird bei der Absorption von Röntgenstrahlen im Atom ein Elektron einer inneren Bahn an die Peripherie des Atoms gehoben. Es ist quantentheoretisch wahrscheinlich, wie Kossel an anderer Stelle[3]) gezeigt hat, daß die Rückbildung des

[1]) Vgl. die bekannte Tatsache, daß neben der großen Zahl von Sekundärelektronen das primäre Elektron für die gesamte Ionisation kaum in Betracht kommt.
[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 898 u. 953, 1914.
[3]) ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923.

Zustandes durch Übergang eines Elektrons einer äußeren Bahn auf die betreffende innere Bahn von der Wellenlänge der Strahlung, welche absorbiert wird, unabhängig ist; für das Schließen der Lücke ist es ohne Belang, auf welche Weise die Lücke entstanden ist. Die von Kossel gegebene Auswertung der Sadlerschen[1]) Messungen über die Ausbeute p' an Fluoreszenzröntgenstrahlung zeigt tatsächlich, daß die „Ergiebigkeit an Fluoreszenzstrahlung" u von der Wellenlänge der erregenden Röntgenstrahlung unabhängig ist.

Durch einige neuere Untersuchungen[2]) über die Abhängigkeit der Ionisierungsarbeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen, wird jedoch ein wesentlicher Teil der Interpretation der Sadlerschen Meßwerte hinfällig, so daß sich ein anderes Resultat ergibt.

Sei u der Bruchteil der angeregten Atome, der Fluoreszenzröntgenstrahlung von der Frequenz ν_S aussendet, so ist

$$u = \frac{n_S}{n_P}, \tag{13}$$

wobei n_P und n_S die Zahl der in einer Sekunde absorbierten bzw. emittierten Strahlungsquanten der Primär- bzw. Sekundärstrahlung bedeutet.

Ist I_P bzw. I_S die absorbierte primäre bzw. die emittierte sekundäre Strahlungsintensität, so gilt

$$\frac{I_S}{I_P} = \frac{n_S h \nu_S}{n_P h \nu_P} = u \frac{\nu_S}{\nu_P}. \tag{14}$$

Das Verhältnis $\frac{I_S}{I_P}$ wurde von Sadler durch Messung der Ionisation in Luft bestimmt. Nach Division der Sättigungsströme durch die Luftabsorptionskoeffizienten erhält er eine Verhältniszahl $\frac{J_S}{J_P}$.

Nach den neueren Messungen der Ionisierungsarbeit von Kulenkampff und Kircher und Schmitz ist nun

$$\frac{J_S}{J_P} = \frac{I_S}{I_P}, \tag{15}$$

während Kossel im Anschluß an Lenard von der Anschauung ausgeht, daß die von einem Elektron erzeugte Ionenzahl bezogen auf gleiche kinetische Energie noch von der Elektronengeschwindigkeit, also von der

[1]) Phil. Mag. **18**, 107, 1909 und **22**, 447, 1911.
[2]) H. Kulenkampff, l. c. und H. Kircher und W. Schmitz, l. c.

Röntgenstrahlenfrequenz abhängig sei. Kossel benutzt daher statt Gleichung (15) folgende Beziehung:

$$\frac{J_S}{J_P} = \frac{I_S f(\nu_S)}{I_P f(\nu_P)}. \qquad (15a)$$

Die Funktion $f(\nu)$ gibt die „spezifische Ionisation pro Einheit der kinetischen Energie" an und wird aus den Lenardschen Messungen der differentiellen Ionisation berechnet. Diese Berechnungsweise wird durch die experimentelle Bestimmung der Ionisierungsarbeit durch Kulenkampff und Kircher und Schmitz widerlegt[1]). Es ist demnach für die Berechnung der Größe u, Gleichung (15) und (14), anzuwenden.

Die beiden ausgedehntesten von Sadler an Chrom und Eisen erhaltenen Meßreihen sind in Fig. 3[2]) dargestellt [gestrichelte Linien $\frac{J_S}{J_P}$[3]), ausgezogene Linien u]. Die Kurven für die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz u verlaufen nicht mehr horizontal, wie bei Kossel, sondern zeigen einen deutlichen Gang mit der Wellenlänge. Dies bedeutet, daß die Prozentzahl der angeregten Atome, die Fluoreszenzstrahlung emittieren, mit wachsender Entfernung der Primärfrequenz von der Eigenfrequenz kleiner wird. Die Messungen von Sadler widersprechen also tatsächlich der Annahme, daß auf die Rückbildung des angeregten Atoms die Frequenz der anregenden Strahlung keinerlei Einfluß ausübe. Ferner zeigt die Abnahme von u mit abnehmender Wellenlänge, daß die

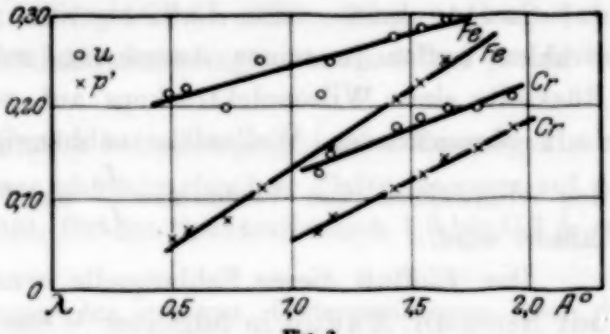


Fig. 3.
Ergiebigkeit an Fluoreszenzröntgenstrahlung.

[1]) Vgl. ferner zur theoretischen Seite des Ionisierungsproblems H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926.

[2]) Bei Eisen sind die Werte für μ bei $\lambda = 0{,}71$ Å und $\lambda = 0{,}87$ Å 0,075 und 0,112 statt, wie bei Kossel in Fig. 3 gezeichnet, 0,062 und 0,078.

[3]) Der nach Bothe (Handb. d. Phys. XXIII, 369, 1926) von Sadler versehentlich weggelassene Faktor 1,5 ist hier, als für die Überlegungen unwesentlich, nicht beigesetzt. Die wahren absoluten Werte von u sind also das 1,5fache der in Fig. 3 angegebenen Zahlen. Es ist ferner $\frac{J_S}{J_P} = \frac{k}{\mu'}$ (μ' ist der auf die K-Absorption entfallende Teil des Absorptionskoeffizienten und K der Photoemissionskoeffizient).

Zahl der strahlungslosen Übergänge im Atom (Rosselandprozesse) um so größer ist, je größer der Unterschied zwischen Primärfrequenz und Eigenfrequenz ist.

Die Auswertung der Sadlerschen Messungen liefert also eine Auffassung des Fluoreszenzvorgangs, die in der Mitte steht zwischen der Anschauungsweise der Quantentheorie und der klassischen Elektrodynamik, nach der die Fluoreszenzergiebigkeit um so kleiner sein sollte, je schlechter Primärfrequenz und Eigenfrequenz übereinstimmen.

Gegen die Sadlersche Bestimmung von $\frac{J_S}{J_P}$ kann ein Einwand erhoben werden, der im Sinne einer Verflachung der u-Kurve wirkt, nämlich der, daß Sadler keine reine Luftionisation gemessen hat. Die Röntgenstrahlen treffen in seiner Anordnung auf die mit Aluminium belegte Rückseite eines Wilsonelektroskops auf, so daß im Falle einer von der Luft abweichenden Wellenlängenabhängigkeit der Elektronenemission des Aluminiums das Verhältnis $\frac{J_S}{J_P}$ als Funktion der Wellenlänge gefälscht wird.

Der Einfluß dieser Fehlerquelle wurde vom Verfasser gemeinsam mit Herrn Dr. Kaupp in folgender Weise bestimmt: Die Intensität der K_α-Linie des Kupfers und des Molybdäns wurde nach Filterung durch Nickel bzw. Zirkon in einer kleinen zylindrischen Kammer aus einem der Luft äquivalenten Wandmaterial [1]) (Länge 23 mm, Durchmesser 20 mm) gemessen 1. ohne, 2. mit 0,1 mm dicker Aluminiumauskleidung. Zur Eliminierung des Absorptionsverlustes in der Aluminiumfolie, wurde im ersten Falle eine gleich dicke Belegung außen angebracht. Bei Gleichheit der Ionisationsströme in einer Kammer mit reiner Luftionisation, ist bei Aluminiumauskleidung die Ionisation der Molybdänstrahlung um 18 Proz. größer. Diese Überschätzung der Intensität der kurzwelligeren Strahlung ist bei dieser Anordnung stark übertrieben. Hier beträgt nämlich das Verhältnis Aluminiumoberfläche zu bestrahltem Luftraum 12 : 8, während es bei Sadler 12 : 36 ist (unter Einschluß des ebenfalls Elektronen aussendenden Aluminiumfensters von 20×30 mm). Die Überschätzung der Primärintensitäten I_P mit abnehmender Wellenlänge beträgt bei Sadler etwa $^1/_4$ des von unserer Anordnung gelieferten Wertes: Der Einfluß dieser Fehlerquelle ist nicht so groß, daß die Neigung der u-Kurven in die Horizontale übergeführt wird, so daß also das oben abgeleitete Ergebnis aus Sadlers Messungen zu Recht besteht.

[1]) R. Glocker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 571, 1926; R. Glocker und E. Kaupp, Strahlentherapie **23**, 447, 1926.

Zusammenfassung.

1. Sowohl für die Ionisationswirkung als auch für die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen läßt sich aus den vorhandenen Messungen eine einfache Beziehung von der Form

$$\frac{\text{Wirkung}}{\text{Elektronenumsatz} \times \text{Strahlungsintensität}}$$

ableiten. Unter Elektronenumsatz ist verstanden der in kinetische Energie bewegter Elektronen umgesetzte Bruchteil der auffallenden Strahlungsintensität. Er berechnet sich erstens aus der absorbierten Energie nach Abzug des auf der kurzwelligen Seite einer Absorptionskante in Fluoreszenzröntgenstrahlung transformierten Energiebetrages, und zweitens aus dem in Rückstoßelektronenenergie verwandelten Anteil der zerstreuten Energie.

2. Zum praktischen Gebrauch bei photographischen Messungen wird die Empfindlichkeitskurve einer photographischen Platte, bezogen auf die auffallende Strahlungsintensität, für den Spektralbereich 1,9 bis 0,3 Å angegeben.

3. Unter Berücksichtigung der neueren Untersuchungen über die Größe der Ionisierungsarbeit ergibt sich aus Sadlers Messungen der Ausbeute an Fluoreszenzröntgenstrahlung, daß der Prozentsatz der Fluoreszenzstrahlung aussendenden Atome, bezogen auf die Zahl der angeregten Atome, etwas kleiner wird, mit wachsendem Unterschied zwischen den Frequenzen der anregenden und der erregten Strahlung, das heißt die Rückbildung des angeregten Atoms ist nicht unabhängig von der Frequenz der anregenden Strahlung.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium a. d. Techn. Hochschule.

Über nicht kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie.

Erster Teil.

Von **E. Wigner** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 12. November 1926.)

Es wird in einem System mit drei Elektronen der Zerfall der Terme in mehrere, untereinander nichtkombinierende Gruppen bewiesen. Die Eigenrotation des Elektrons ist nicht berücksichtigt.

1. In einer Arbeit über Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik [1]) gibt Heisenberg an, daß wenn n gleichwertige Teile in einem System in Wechselwirkung stehen (z. B. die beiden Elektronen eines He-Atoms), eine Einteilung der Terme in $n!$ Gruppen in der Weise möglich ist, daß ein Atom im Zustand der einen Gruppe auf keine Weise in ein Atom im Zustand der anderen Gruppe übergehen kann. Er gibt weiter an, daß man aus diesen $n!$ Gruppen eine herauswählen kann, in der sowohl Paulis Verbot der äquivalenten Bahnen, wie auch die Einstein-Bosesche Statistik gilt.

Im Gegensatz zu letzterem kommt Dirac [2]) auf Grund von etwas anderen Überlegungen zu dem Resultat, daß man zwei Termsysteme unterscheiden kann, von denen das eine dem Paulischen Verbot, das andere der Bose-Einsteinschen Statistik genügt.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß die Terme tatsächlich [3]) in mehrere Gruppen zerfallen. Diese Gruppen können miteinander nicht interkombinieren und es befinden sich unter ihnen zwei Gruppen, die folgende Eigenschaften haben: Beide enthalten etwa den $1/n!$ten Teil der Terme des ganzen Systems; das eine System genügt dem Paulischen Verbot, die Gewichtsverteilung des anderen ist durch die Bose-Einsteinsche Statistik gegeben. Die übrigen Systeme sind alle entartet, die Entartung ist aber so, daß sie durch keine Störung, die symmetrisch in den einzelnen gleichwertigen Teilchen ist, aufgehoben werden kann.

---

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

[2]) Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

[3]) Heisenberg erwähnt, daß ihm ein Beweis seiner Behauptung bisher nicht gelungen ist.

Wir betrachten also ein System mit n gleichwertigen Teilchen. Im folgenden schreibe ich immer $\mathfrak{r}_i$ an Stelle des Koordinatentripels X_i, Y_i, Z_i des $i$ten Teilchens. Es erschien mir zweckmäßig, zu der Rechnung die Schrödingersche Methode zu benutzen.

Die Ladungsdichte an der Stelle $\mathfrak{r}$ wird nach Schrödinger durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\varrho(\mathfrak{r}) = \sum_j \int \Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \dots \mathfrak{r}_{j-1}, \mathfrak{r}, \mathfrak{r}_{j+1} \dots \mathfrak{r}_n)$$
$$\Psi^*(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_{j-1}, \mathfrak{r}, \mathfrak{r}_{j+1} \dots \mathfrak{r}_n)\, d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_{j-1}\, d\mathfrak{r}_{j+1} \dots d\mathfrak{r}_n. \quad (1)$$

Dabei ist Ψ die Schrödingersche Wellenfunktion

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)\, e^{\frac{2\pi i E_k t}{h} + \gamma_k}, \quad (2)$$

worin E_k die Energie des mit k bezeichneten Zustandes, Ψ_k die zugehörige Eigenfunktion und c_k die Anregungsgröße dieses Zustandes ist.

Bekanntlich ist die Übergangswahrscheinlichkeit nach Heisenberg-Schrödinger in erster Näherung proportional dem Quadrat der Summe der Matrizengrößen oder, was auf dasselbe herausläuft, der Polarisation des Atoms. Will man auch die Quadrupol- und höheren Momente berücksichtigen, so muß man nach Heisenberg symmetrische Funktionen der p und q bilden, die die entsprechenden Momente der klassischen Theorie repräsentieren. Es scheint mir aber zweckmäßiger, als hinreichende Bedingung dafür, daß die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen Null ist, die Tatsache anzusehen, daß die Ladungsdichte in jedem Punkte des Raumes zeitlich konstant ist, wenn nur diese zwei Zustände angeregt sind. In diesem Falle ist also

$$\varrho(\mathfrak{r}, t) = \sum_j \int \Big[c_1 \Psi_1(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}, \mathfrak{r}_{j+1} \dots \mathfrak{r}_n)\, e^{\frac{2\pi i E_1 t}{h}}$$
$$+ c_2 \Psi_2(\dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}, \mathfrak{r}_{j+1} \dots)\, e^{\frac{2\pi i E_2 t}{h}} \Big] \cdot \Big[c_1 \Psi_1(\dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}\, \mathfrak{r}_{j+1} \dots)\, e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}}$$
$$+ c_2 \Psi_2(\dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}\, \mathfrak{r}_{j+1} \dots)\, e^{-\frac{2\pi i E_2 t}{h}} \Big] d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_{j-1}\, d\mathfrak{r}_{j+1} \dots d\mathfrak{r}_n \quad (3)$$

unabhängig von t. Oder, was dasselbe ist,

$$\sum_j \int \Psi_1(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2 \dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}\, \mathfrak{r}_{j+1} \dots \mathfrak{r}_n)\, \Psi_2(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_{j-1} \mathfrak{r}\, \mathfrak{r}_{j+1} \dots \mathfrak{r}_n)$$
$$d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2 \dots d\mathfrak{r}_{j-1}\, d\mathfrak{r}_{j+} \dots d\mathfrak{r}_n = 0. \quad (4)$$

2. Der Vollständigkeit halber behandeln wir zuerst das Zweielektronenproblem, obwohl es von Heisenberg und Dirac vollkommen erledigt ist und dabei nichts Neues mehr herauskommt.

Haben wir eine Eigenfunktion $\psi(r_1 r_2)$, so können wir drei Fälle unterscheiden: a) Es ist für beliebige Werte von r_1 und r_2 $\psi(r_1 r_2) = \psi(r_2 r_1)$; in diesem Falle sagen wir, die Eigenfunktion ist symmetrisch. b) Es ist für beliebige Werte von r_1 und r_2 $\psi(r_1 r_2) = -\psi(r_2 r_1)$; in diesem Falle sagen wir, die Eigenfunktion ist antisymmetrisch. c) Weder a) noch b) trifft zu. In diesem Falle ist weder $\psi(r_1 r_2) + \psi(r_2 r_1)$ noch $\psi(r_1 r_2) - \psi(r_2 r_1)$ identisch Null. Wegen der Symmetrie der potentiellen Energie und der Linearität der Differentialgleichung repräsentieren beide Lösungen, und zwar zueinander orthogonale Lösungen des Eigenwertproblems, die zu demselben Eigenwert gehören, wie der ursprüngliche ψ. Dieser Eigenwert ist also entartet, man kann jedoch die Entartung, wie dies Heisenberg gezeigt hat, durch eine kleine, symmetrische Störung aufheben, wodurch aus dem entarteten Eigenwert zwei einfache, aus der entarteten Eigenfunktion zwei unentartete entstehen, die dann natürlich (da sie einfach sind) entweder in die Kategorie a) oder b) gehören. Wir können demnach sagen, daß der Fall c) unstabil ist, da er bei einer kleinen Störung in a) oder b) übergeht und legen ihm keine weitere Bedeutung bei. Die Zustände mit den Eigenfunktionen der Sorte a) (ψ) kombinieren nicht mit den Zuständen der Sorte b) ($\overline{\psi}$). Es ist nämlich

$$\int \psi(r r_2)\,\overline{\psi}(r r_2)\,d r_2 + \int \psi(r_1 r)\,\overline{\psi}(r_1 r)\,d r_1$$
$$= -\int \psi(r_2 r)\,\overline{\psi}(r_2 r)\,d r_2 - \int \psi(r r_1)\,\overline{\psi}(r r_1)\,d r_1.$$

Wenn wir jetzt auf der rechten Seite die Rolle der Integrationsvariablen r_1 und r_2 vertauschen, so sehen wir unmittelbar, daß der ganze Ausdruck verschwindet, also die Bedingung (4) erfüllt ist.

Wir gehen nun zu dem Falle von drei Elektronen über. Wir werden als potentielle Energien $V(r_1 r_2 r_3)$ und Störungen nur in $r_1 r_2 r_3$ symmetrische Funktionen zulassen, d. h. solche, in denen sich der Funktionswert nicht ändert, wenn wir die Werte der Argumente beliebig vertauschen. Es ist also für beliebige Werte von a b c die potentielle Energie

$$V(a\,b\,c) = V(a\,c\,b) = V(b\,a\,c) = V(b\,c\,a) = V(c\,a\,b) = V(c\,b\,a). \quad (5)$$

Wir gehen in Anlehnung an Heisenberg von einer „ungestörten Bewegung“ aus, in der die potentielle Energie als Summe von Funktionen darstellbar ist, die nur von dem einen Koordinatentripel, also entweder von r_1 oder von r_2 oder von r_3 abhängen, also wegen (5)

$$V_0(r_1 r_2 r_3) = v(r_1) + v(r_2) + v(r_3).$$

Die Gleichung für die ungestörte Eigenfunktion

$$\Delta\psi(r_1 r_2 r_3) + k^2\left(E - V_0(r_1 r_2 r_3)\right)\psi(r_1 r_2 r_3) = 0 \quad (6)$$

wird also gelöst durch

$$\Psi_{ijk}(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3) = \psi_i(\mathfrak{r}_1)\,\psi_j(\mathfrak{r}_2)\,\psi_k(\mathfrak{r}_3), \quad E_{ijk} = e_i + e_j + e_k, \tag{7}$$

worin für ψ und e die Lösungen der Gleichung

$$\Delta\psi(\mathfrak{r}) + k^2[e - v(\mathfrak{r})]\,\psi(\mathfrak{r}) = 0 \tag{8}$$

gesetzt sind. Wir nehmen an, daß die Lösungen von (8) nicht entartet sind.

Es wird sich folgendes zeigen: Wenn $i = j = k$, also alle Elektronen auf derselben Bahn sind, so ist der Eigenwert einfach, kann also nicht aufspalten; ist $i = j \neq k$, so ist er dreifach und spaltet in einen einfachen und einen doppelten Eigenwert auf; ist $i \neq j \neq k$, so ist er [wie Formel (9) zeigt] sechsfach und gibt zwei entartete und zwei unentartete Terme. Der eine hiervon bildet mit den unentarteten der vorigen beiden Fälle eine Gruppe (die Bose-Einsteinsche), der andere unentartete bildet eine Gruppe für sich (die Paulische), während die entarteten die dritte Gruppe bilden.

3. Wir betrachten zunächst den Fall $i \neq j \neq k$. Wie zu sehen, ist jeder Eigenwert sechsfach, da die sechs orthogonalen Eigenfunktionen

$$\begin{vmatrix} \psi_i(\mathfrak{r}_1)\,\psi_j(\mathfrak{r}_2)\,\psi_k(\mathfrak{r}_3) & \psi_i(\mathfrak{r}_1)\,\psi_k(\mathfrak{r}_2)\,\psi_j(\mathfrak{r}_3) & \psi_j(\mathfrak{r}_1)\,\psi_i(\mathfrak{r}_2)\,\psi_k(\mathfrak{r}_3) \\ \psi_j(\mathfrak{r}_1)\,\psi_k(\mathfrak{r}_2)\,\psi_i(\mathfrak{r}_3) & \psi_k(\mathfrak{r}_1)\,\psi_i(\mathfrak{r}_2)\,\psi_j(\mathfrak{r}_3) & \psi_k(\mathfrak{r}_1)\,\psi_j(\mathfrak{r}_2)\,\psi_i(\mathfrak{r}_3) \end{vmatrix} \tag{9}$$

dazu gehören. Wir behandeln dieses System nach dem Vorgang von Schrödinger[1]) und setzen der Einfachheit halber $i = 1$, $j = 2$, $k = 3$. Die Störungsfunktion, die also auch in $\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3$ symmetrisch sein muß, bezeichnen wir mit $V'(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)$.

Eine gestörte Eigenfunktion ist, wenn die Störung klein ist, eine lineare Kombination[2]) derjenigen ungestörten, aus denen sie hervorgegangen ist. In unserem Falle der Ψ_{ijk} in (9)

$$\left.\begin{aligned} &b_{123}\,\psi_1(\mathfrak{r}_1)\,\psi_2(\mathfrak{r}_2)\,\psi_3(\mathfrak{r}_3) + b_{132}\,\psi_1(\mathfrak{r}_1)\,\psi_3(\mathfrak{r}_2)\,\psi_2(\mathfrak{r}_3) \\ &+ b_{213}\,\psi_2(\mathfrak{r}_1)\,\psi_1(\mathfrak{r}_2)\,\psi_3(\mathfrak{r}_3) + b_{231}\,\psi_2(\mathfrak{r}_1)\,\psi_3(\mathfrak{r}_2)\,\psi_1(\mathfrak{r}_3) \\ &+ b_{312}\,\psi_3(\mathfrak{r}_1)\,\psi_1(\mathfrak{r}_2)\,\psi_2(\mathfrak{r}_3) + b_{321}\,\psi_3(\mathfrak{r}_1)\,\psi_2(\mathfrak{r}_2)\,\psi_1(\mathfrak{r}_3). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die Gleichung für die Energiestörung ΔE ist sechsten Grades,

$$\begin{vmatrix} 123-\Delta E & 213 & 231 & 321 & 312 & 132 \\ 213 & 123-\Delta E & 132 & 312 & 321 & 231 \\ 312 & 132 & 123-\Delta E & 213 & 231 & 321 \\ 321 & 231 & 213 & 123-\Delta E & 132 & 312 \\ 231 & 321 & 312 & 132 & 123-\Delta E & 213 \\ 132 & 312 & 321 & 231 & 213 & 123-\Delta E \\ b_{123} & b_{213} & b_{231} & b_{321} & b_{312} & b_{132} \end{vmatrix} = 0, \tag{11}$$

[1]) Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

[2]) l. c. S. 453.

worin

$$l\,m\,n = \int V'(a\,b\,c)\,\psi_1(a)\,\psi_2(b)\,\psi_3(c)\,\psi_l(a)\,\psi_m(b)\,\psi_n(c)\,da\,db\,dc.$$

Sie ist die Bedingung für die Lösbarkeit der sechs linearen homogenen Gleichungen für die $b_{1\,2\,3}$ usw. Die $b - s$ sind unter die entsprechenden Kolonnen eingetragen. (Es ist $2\,3\,1 = 3\,1\,2$.)

Gleichung (11) hat zwei einfache und zwei doppelte[1]) Wurzeln.

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta E_1 = 1\,2\,3 + 1\,3\,2 + 2\,3\,1 + 2\,1\,3 + 3\,1\,2 + 3\,2\,1,\\
&\Delta E_2 = 1\,2\,3 - 1\,3\,2 + 2\,3\,1 - 2\,1\,3 + 3\,1\,2 - 3\,2\,1,\\
&\Delta E_3 = \Delta E_4 = 1\,2\,3 + 2\,3\,1\\
&+ \sqrt{1\,3\,2^2 + 3\,2\,1^2 + 2\,1\,3^2 - 2\,1\,3.1\,3\,2 - 3\,2\,1.1\,3\,2 - 3\,2\,1.2\,1\,3},\\
&\Delta E_5 = \Delta E_6 = 1\,2\,3 + 2\,3\,1\\
&- \sqrt{1\,3\,2^2 + 3\,2\,1^2 + 2\,1\,3^2 - 2\,1\,3.1\,3\,2 - 3\,2\,1.1\,3\,2 - 3\,2\,1.2\,1\,3}.
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

4. Die zu diesen gestörten Eigenwerten gehörenden Eigenfunktionen haben gewisse Transformationseigenschaften, die wir nun herleiten wollen.

Einfache Eigenwerte:

Wenn $\Psi_{1\,2\,3}(r_1\,r_2\,r_3)$ eine Lösung ist, so ist auch $\Psi_{i\,j\,k}(r_1\,r_2\,r_3) \equiv \Psi_{1\,2\,3}(r_i\,r_j\,r_k)$, wo $(i\,j\,k)$ eine Permutation von $(1\,2\,3)$ ist, eine Lösung. Da der Eigenwert einfach ist und also keine Entartung vorliegt, so ist es von vornherein klar, daß diese Funktionen bis auf einen konstanten Faktor, der wegen der Normierung nur $+1$ oder -1 sein kann, identisch sind. Und zwar sind entweder alle einander gleich, oder alle gehen durch jede Transposition der Argumente in den negativen Wert über. Die weiteren Fälle, daß eine Transposition den Wert ungeändert läßt, während eine andere das Vorzeichen wechselt, führen, wie leicht zu sehen, zu einem Widerspruch, z. B.

$$\begin{aligned}
\Psi(r_1\,r_2\,r_3) &= +\Psi(r_1\,r_3\,r_2) = -\Psi(r_3\,r_1\,r_2) = -\Psi(r_3\,r_2\,r_1)\\
&= +\Psi(r_2\,r_3\,r_1) = \Psi(r_2\,r_1\,r_3) = -\Psi(r_1\,r_2\,r_3).
\end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen dieser beiden Typen nennen wir mit Dirac[2]) symmetrische bzw. antisymmetrische Eigenfunktionen.

Doppelte Eigenwerte:

Ich greife zwei linear unabhängige Ψ heraus und unterscheide zwei Fälle. a) Bei der Vertauschung des ersten mit dem letzten Argument

---

[1]) Man findet sie, indem man aus der Determinante (11) die zwei trivialen Lösungen ΔE_1 und ΔE_2 durch zweckmäßige Addition von Zeilen und Spalten abspaltet.

[2]) l. c.

bleiben entweder beide Funktionswerte ungeändert oder beide wechseln das Vorzeichen. Dann hat jede Eigenfunktion diese Eigenschaft. b) Die eine der beiden (ψ_1) bleibt durch die angegebene Operation ungeändert, die andere (ψ_2) wechselt ihr Vorzeichen. Den Fall, daß wenigstens eine Eigenfunktion (ψ') bei dieser Vertauschung auch ihren absoluten Betrag ändert, kann man auf b) zurückführen, indem man andere Eigenfunktionen herausgreift:

$$\psi_1(r_1 r_2 r_3) = \psi'(r_1 r_2 r_3) + \psi'(r_3 r_2 r_1),$$
$$\psi_2(r_1 r_2 r_3) = \psi'(r_1 r_2 r_3) - \psi'(r_3 r_2 r_1).$$

ψ_1 ist orthogonal zu ψ_2. Ich leite hier nur für b) die Transformationseigenschaften ab.

Zunächst können wir nach Schema (9) vier weitere Lösungen angeben:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_3(r_1 r_2 r_3) &\equiv \psi_1(r_2 r_1 r_3) = \psi_1(r_3 r_1 r_2),\\
\psi_4(r_1 r_2 r_3) &\equiv \psi_1(r_1 r_3 r_2) = \psi_1(r_2 r_3 r_1),\\
\psi_5(r_1 r_2 r_3) &\equiv \psi_2(r_2 r_1 r_3) = -\psi_2(r_3 r_1 r_2),\\
\psi_6(r_1 r_2 r_3) &\equiv \psi_2(r_1 r_3 r_2) = -\psi_2(r_2 r_3 r_1).
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Da wir es aber mit einem nur doppelten Eigenwert zu tun haben, müssen die ψ_3, ψ_4, ψ_5, ψ_6 linear von den $\psi_1(r_1 r_2 r_3)$ und $\psi_2(r_1 r_2 r_3)$ abhängen. Wir setzen also an:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_3(r_1 r_2 r_3) &= \psi_1(r_2 r_1 r_3) = \lambda_1 \psi_1(r_1 r_2 r_3) + \nu_1 \psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_4(r_1 r_2 r_3) &= \psi_1(r_1 r_3 r_2) = \lambda_2 \psi_1(r_1 r_2 r_3) + \nu_2 \psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_5(r_1 r_2 r_3) &= \psi_2(r_2 r_1 r_3) = \lambda_3 \psi_1(r_1 r_2 r_3) + \nu_3 \psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_6(r_1 r_2 r_3) &= \psi_2(r_1 r_3 r_2) = \lambda_4 \psi_1(r_1 r_2 r_3) + \nu_4 \psi_2(r_1 r_2 r_3).
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Diese Gleichungen geben also an, wie sich ψ_1 und ψ_2 transformiert, wenn man die Werte der ersten bzw. letzten beiden Variablen vertauscht.

Durch mehrfache Anwendung der angeschriebenen Regeln, sowie der Symmetrieeigenschaft von ψ_1 und ψ_2 in der ersten zur letzten Variable, lassen sich die λ und ν bestimmen. Wir erhalten dann folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1(r_1 r_3 r_2) &= \psi_1(r_2 r_3 r_1) = -\frac{1}{2}\psi_1(r_1 r_2 r_3) \pm \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_1(r_2 r_1 r_3) &= \psi_1(r_3 r_1 r_2) = -\frac{1}{2}\psi_1(r_1 r_2 r_3) \mp \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_2(r_1 r_3 r_2) &= -\psi_2(r_2 r_3 r_1) = \pm\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1(r_1 r_2 r_3) + \frac{1}{2}\psi_2(r_1 r_2 r_3),\\
\psi_2(r_2 r_1 r_3) &= -\psi_2(r_3 r_1 r_2) = \mp\frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1(r_1 r_2 r_3) + \frac{1}{2}\psi_2(r_1 r_2 r_3),
\end{aligned}\right\} \quad (14a)$$

wo entweder in allen Gleichungen das obere oder in allen das untere Vorzeichen gilt.

5. Wir wenden uns nun zurück zu 3. Zunächst sehen wir durch direkte Berechnung der Beziehungen zwischen den b_{123}, b_{132}, b_{213} usw., daß tatsächlich bei den doppelten Eigenwerten der im Punkt 4 mit b) bezeichnete Fall vorliegt. Wollen wir direkt die dort gewählten ψ_1 und ψ_2 erhalten, so ergibt sich für

$$\psi_1 b^1_{123} = b^1_{321},\ b^1_{132} = b^1_{312},\ b^1_{231} = b^1_{312},\ b^1_{123} + b^1_{132} + b^1_{231} = 0,$$
$$\psi_2 \sqrt{3}\, b^2_{123} = b^1_{132} - b^1_{213},\quad \sqrt{3}\, b^2_{132} = b^1_{123} - b^1_{213},$$
$$\sqrt{3}\, b^2_{213} = b^1_{132} - b^1_{123},\quad b^2_{123} = -b^2_{321},\quad b^2_{132} = -b^2_{312},$$
$$b^2_{231} = -b^2_{312},$$

die zusammen mit einer der Gleichungen, deren Determinante in (11) steht, die b^1_{123}, $b^1_{132}, \dots$ und b^2_{123}, $b^2_{132}, \dots$ eindeutig bestimmen.

Bringen wir nun noch eine weitere in $\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3$ symmetrische Störung $V''(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)$ an, so zeigt es sich, daß die Entartung dieser Zustände nicht mehr aufgehoben wird. Wir bezeichnen im folgenden die symmetrischen Eigenfunktionen mit ψ, die antisymmetrischen mit $\overline{\psi}$, die entarteten behalten die Bezeichnung ψ_1 und ψ_2 bei. Für die Erhaltung der Entartung ist nach Schrödinger zunächst notwendig, daß die Funktionaldeterminante, als Gleichung für ΔE aufgefaßt,

$$\begin{vmatrix} \int V''(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_1(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)^2\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 - \Delta E, & \int V''\psi_1\psi_2, \\ \int V''\psi_1\psi_2, & \int V''\psi_2^2 - \Delta E, \end{vmatrix} = 0 \qquad (15)$$

doppelte Wurzeln habe. Nun ist wegen (14a) und (5)

$$\begin{aligned} A &= \int V''(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_1(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_2(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \\ &= -\int V''(\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1)\,\psi_1(\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1)\,\psi_2(\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1)\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} &\int V''(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_1^2(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \\ &= \int V''(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)\left[-\tfrac{1}{2}\psi_1(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3) \mp \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)\right]^2 d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \\ &= \tfrac{1}{4}\int V''(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_1^2(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \\ &+ \tfrac{3}{4}\int V''(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)\,\psi_2(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_3)^2\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3 \pm \frac{\sqrt{3}}{2}A. \end{aligned}$$

Nun können wir die Rolle der Integrationsvariablen $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ bzw. $\mathfrak{r}_2$ vertauschen und erhalten

$$A = \int V''\psi_1\psi_2 = 0,\quad \int V''\psi_1^2 = \int V''\psi_2^2. \qquad (16)$$

Gleichung (15) hat also die doppelte Wurzel $\Delta E = \int V''\psi_1^2\,d\mathfrak{r}_1\,d\mathfrak{r}_2\,d\mathfrak{r}_3$.

Außer diesen Gleichungen (16), deren erste sich gemäß ihrer Ableitung nicht nur auf zwei, aus derselben ungestörten Eigenfunktion entstandene Ψ_1 und Ψ_2 beziehen, sondern für ein beliebiges Paar Ψ_1, Ψ_2 gültig sind, brauchen wir noch folgende, die sich ganz analog herleiten lassen:

$$\left.\begin{aligned} \int V'' \Psi_1 \underline{\Psi} \, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \int V'' \Psi_1 \overline{\Psi} \, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = 0, \\ \int V'' \Psi_2 \underline{\Psi} \, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = \int V'' \Psi_2 \overline{\Psi} \, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = 0, \\ \int V'' \underline{\Psi} \, \overline{\Psi} \, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = 0. \end{aligned}\right\} \quad (16\,a)$$

Diese Gleichungen (16) und (16 a) drücken die Tatsache aus, daß das Integral über das Produkt einer beliebigen symmetrischen Störungsfunktion mit zwei $\Psi - s$ verschiedener Gattung immer verschwindet. Diese Integrale sind aber nach Schrödinger nichts anderes als die Entwicklungskoeffizienten einer gestörten Eigenfunktion der einen Gattung nach den ungestörten Eigenfunktionen einer anderen Gattung. Aus dem Verschwinden dieser Koeffizienten ergibt sich, daß für Ψ_1 und Ψ_2 die Gleichungen (14 a) auch bei einer endlichen Störung richtig sind und auch $\underline{\Psi}$ und $\overline{\Psi}$ bei einer solchen ihre Symmetrie- bzw. Antisymmetrieeigenschaft beibehält.

Um den Zerfall des Termsystems in der in 2. angedeuteten Weise zu beweisen, müssen wir noch das Verschwinden des Ausdrucks (4) als Folge der Transformationseigenschaften der $\underline{\Psi}, \overline{\Psi}, \Psi_1, \Psi_2$ nachweisen. Es ergibt sich tatsächlich z. B.

$$\begin{aligned} &\int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_3)\,d\tau_2 d\tau_3 + \int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_3)\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_3)\,d\tau_1 d\tau_3 \\ &+ \int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r})\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r})\,d\tau_1 d\tau_2 = -\int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}_2)\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}_2)\,d\tau_2 d\tau_3 \\ &- \int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_1)\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}_3\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_1)\,d\tau_1 d\tau_3 - \int \underline{\Psi}(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r})\,\overline{\Psi}(\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r})\,d\tau_1 d\tau_2 = 0. \end{aligned}$$

und ähnlich die anderen.

6. Wenn wir von einem Zustand ausgegangen wären, der alle drei Elektronen in demselben Zustand enthält, so hätten wir als ungestörte Eigenfunktion $\psi_i(\mathfrak{r}_1)\,\psi_i(\mathfrak{r}_2)\,\psi_i(\mathfrak{r}_3)$, als gestörte nur ein symmetrisches $\underline{\Psi}$ erhalten.

Wenn nur zwei Teilchen auf derselben Bahn, das dritte dagegen auf einer anderen Bahn war, wenn also $i = j \neq k$, so ergibt sich eine symmetrische und eine entartete Eigenfunktion. Wir erhalten also mit Heisenberg das System der antisymmetrischen Eigenfunktion als das einzige, in dem das Paulische Verbot gilt.

Aus dieser Aufzählung ersehen wir auch, daß allen Zuständen, die mit der Angabe der Zellen bestimmt sind, in denen ein Elektron vorhanden ist, nur eine und immer eine symmetrische Eigenfunktion zugeordnet werden kann. Wenn wir allen symmetrischen Eigenfunktionen das gleiche statistische Gewicht beilegen, so haben wir, wie dies schon Dirac bemerkt hat, den Fall der Bose-Einsteinschen Statistik vor uns.

In einer zweiten Mitteilung hoffe ich die gleiche Aufgabe für mehrere Elektronen zu lösen.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. November 1926.)

Die vorliegende Note versucht zu zeigen, daß die Quantenmechanik mit den von der Diskontinuumstheorie geforderten Schwankungsformeln stets in Übereinstimmung ist.

Die große physikalische Bedeutung der Schwankungserscheinungen beruht darauf, daß sie zu den anschaulichsten und unmittelbarsten Auswirkungen der bei Vorgängen in kleinen Räumen und Zeiten auftretenden Diskontinuitäten gehören. Nach Einstein kann z. B. die Brownsche Bewegung als direkte Folge der atomistischen Struktur der Materie angesehen werden, die Energie- und Impulsschwankungen im Strahlungshohlraum führen unmittelbar zur Einsteinschen Lichtquantenvorstellung, die Energieschwankungen etwa in einem Kristallgitter stehen in engster Verbindung mit der Existenz diskreter stationärer Zustände eines mechanischen Systems. Da die Theorie der mechanischen Systeme durch die Quantenmechanik einer quantitativen Behandlung zugänglich gemacht worden ist, wird zwischen der Quantenmechanik und jener letztgenannten Art von Schwankungserscheinungen ein sehr enger Zusammenhang bestehen müssen. Dieser Zusammenhang soll im folgenden klargestellt werden. Die folgende Note bedeutet also eine Erweiterung und Präzisierung der Überlegungen, die Born, Jordan und der Verfasser[1]) früher gelegentlich der allgemeinen Entwicklung der Quantenmechanik dargestellt haben[2]). Eine tiefere Untersuchung der damals gefundenen Zusammenhänge schien mir nützlich, da neuerdings von manchen Seiten Zweifel an der Existenz der Diskontinuitäten laut geworden sind.

§ 1. Der mathematische Teil der folgenden Überlegung schließt sich an eine Arbeit des Verfassers[3]) über quantenmechanische Resonanz an; ich übernehme hier die Resultate jener Arbeit. Es sei zunächst dieses Problem gestellt: Zwei gleichartige Atome a und b mögen sich

---

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, Quantenmechanik II. ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, Kap. 4, § 3.

[2]) Die Kritik von A. Smekal, ZS. f. Phys. **37**, 319, 1926, bezieht sich nicht auf den hier behandelten Fall mechanischer Systeme; ob eine solche Kritik im Falle der Hohlraumstrahlung zu fruchtbaren Resultaten führen kann, läßt sich zurzeit nicht entscheiden; ich möchte annehmen, daß der Fall des Hohlraums dem des Kristallgitters vollkommen analog ist.

[3]) W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; im folgenden als (l. c.) zitiert.

(bei Vernachlässigung aller Strahlungskräfte) zunächst in den Zuständen n und m, d. h. $W^a = E_n$, $W^b = E_m$ befinden; sie werden durch eine sehr kleine Wechselwirkung gekoppelt. Dann besteht Resonanz zwischen beiden Atomen; diese Resonanz läßt sich anschaulich auf zwei verschiedene Weisen beschreiben:

1. Es werden im Laufe der Zeit mit einer gewissen Häufigkeit Energiesprünge vorkommen, derart, daß sich gleichzeitig W^a diskontinuierlich von E_n nach E_m und W^b von E_m nach E_n oder umgekehrt ändert. In anderen Worten, im Laufe der Zeit wird das „Lichtquantum“ [1] $(E_n - E_m)$ immer wieder einmal vom Atom a zum Atom b übergehen, nach irgendeiner Zeit wieder zu a zurückkehren. Im Mittel wird das Lichtquantum aus Symmetriegründen die Hälfte der Zeit im Atom a, die andere Hälfte im Atom b sein.

2. Die Resonanz ist als korrespondenzmäßiges Analogon der klassischen Wechselwirkung zwischen zwei Oszillatoren anzusehen. Deshalb wird die Energie mit einer langsamen Schwebungsfrequenz zwischen den Atomen a und b hin- und herpulsieren. Die Energie eines Atoms ist eine harmonisch-periodische Funktion der Zeit. In dieser Form widerspricht die Beschreibung II der Beschreibung I vollständig. Durch die Quantenmechanik wird jedoch diese Korrespondenzbeschreibung wesentlich modifiziert und einer mathematischen Behandlung zugänglich gemacht: Es hat, bei einem bestimmten Zustand des Gesamtsystems, keinen Sinn, von der Energie eines Atoms als Funktion der Zeit zu sprechen. Nur die Zeitmittelwerte irgend einer von der Zeit abhängigen Größe haben einen physikalischen Sinn bei einem bestimmten Zustand des Gesamtsystems. Die Energie eines Atoms ist im hier betrachteten Falle formal darstellbar durch eine Matrix, die einer harmonischen Funktion der Zeit entspricht. Die harmonischen Glieder dieser Matrix sind aber je zwei Zuständen des Gesamtsystems zugeordnet. Solange keine Übergänge des Gesamtsystems in Betracht gezogen werden, sind nur die obigen Zeitmittelwerte prinzipiell beobachtbar.

Es soll gezeigt werden, daß für alle prinzipiell beobachtbaren Effekte die Beschreibung II der Beschreibung I äquivalent ist. Die erste Frage sei zunächst, ob es möglich sein wird, etwa durch Stoßprozesse mit einem der beiden Atome Energiewerte experimentell festzustellen, die irgendwo zwischen E_n und E_m liegen. Die Antwort lautet von beiden Beschreibungen aus: nein. Im Falle II braucht man nur die Grund-

[1] Man sollte vielleicht besser „Schallquantum“ sagen, da es sich um mechanische Schwingungszustände handelt.

definitionen der Quantenmechanik auf das Gesamtsystem (der beiden Atome a und b) anzuwenden, um einzusehen, daß (bis auf Größen von der Ordnung der Wechselwirkung) nur dieselben Energiedifferenzen $E_n - E_m$ wie ohne Wechselwirkung bei Stoßprozessen übertragen werden können. Um weiterzukommen, sei die quantentheoretische Matrix für die Energie eines einzelnen Atoms (etwa a) ausgerechnet: Alle Matrizen des Systems mit Wechselwirkung gehen aus denen des ungestörten Systems durch eine kanonische Transformation mit der Matrix S hervor [l. c. Gleichung (8) und (7)]:

$$\left.\begin{aligned} W' &= S^{-1} W S, \\ q' &= S^{-1} q S, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

hierin ist S [l. c. Gleichung (12)]:

$$S_{nm,\,nm} = \frac{1}{\sqrt{2}};\ S_{nm,\,mn} = \frac{1}{\sqrt{2}};\ S_{mn,\,nm} = \frac{1}{\sqrt{2}};\ S_{mn,\,mn} = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{2}$$

Bezeichnet man also mit W^a die Energie des Atoms a im ungestörten System, mit W'^a die im gestörten, so wird

$$W'^a = S^{-1} W^a S. \tag{3}$$

Dies ist nach (2) eine Matrix mit den Gliedern:

$$\left.\begin{aligned} W'^a_{nm,\,nm} &= \tfrac{1}{2}(E_n + E_m); & W'^a_{nm,\,mn} &= \tfrac{1}{2}(E_n - E_m); \\ W'^a_{mn,\,nm} &= \tfrac{1}{2}(E_n - E_m); & W'^a_{mn,\,mn} &= \tfrac{1}{2}(E_n + E_m). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Als prinzipiell beobachtbare Größen in einem bestimmten Zustand, z. B. nm des Gesamtsystems, werden anzusehen sein: der Zeitmittelwert von W^a selbst, das mittlere Schwankungsquadrat der Energie, irgendwelche Schwankungsmittelwerte. Ganz allgemein können alle diese Schwankungen zurückgeführt werden auf die Zeitmittelwerte irgend einer Funktion von W: $f(W)$ (z. B. etwa den Mittelwert von W^2, W^4 usw.). Wir rechnen daher den Zeitmittelwert solch einer Funktion f aus: Es wird

$$f' = S^{-1} f S, \tag{5}$$

also

$$f'_{nm,\,nm} = \tfrac{1}{2}\big(f(E_n) + f(E_m)\big);$$

ebenso wird

$$f'_{mn,\,mn} = \tfrac{1}{2}\big(f(E_n) + f(E_m)\big).$$

Man sieht ohne weiteres, daß diese Werte mit denen, die aus der Auffassung I gewonnen werden können, völlig identisch sind. Man könnte die Frage sogar umgekehrt stellen: Gibt es eine Funktion $E(t)$ derart, daß der Mittelwert irgend einer beliebigen Funktion $f(E)$ der Gleichung (15) genügt:

$$\overline{f\big(E(t)\big)} = \tfrac{1}{2}\big(f(E_n) + f(E_m)\big).$$

Man wird dann wohl finden, daß nur Funktionen von dem in Fig. 1 dargestellten Typus diese Eigenschaft haben, und zwar dann, wenn die Gesamtlänge der oberen Stücke der Kurve der Gesamtlänge der unteren Stücke im Mittel gleich ist, was genau den Annahmen I entspricht.

Das Resultat ist also, daß die Quantenmechanik in dem hier behandelten Falle hinsichtlich aller Schwankungsgrößen zu den gleichen Resultaten kommt wie die Diskontinuumsvorstellung, in anderen Worten, es zeigt sich, daß die Tatsache der Diskontinuität in ungezwungener Weise dem System der Quantenmechanik eingefügt ist. Es scheint, als ob die Quantenmechanik ebensoviel und ebensowenig über die diskontinuierlichen Vorgänge auszusagen gestattete, als wirklich prüfbar ist. Die Zeitpunkte der Übergänge, überhaupt die Übergänge selbst kommen in diesem Schema nicht vor. Es ist also unsere Meinung, daß in der Fig. 1 nur die Gesamtlänge der oberen und unteren Stücke der Kurve eine physikalische Bedeutung hat.

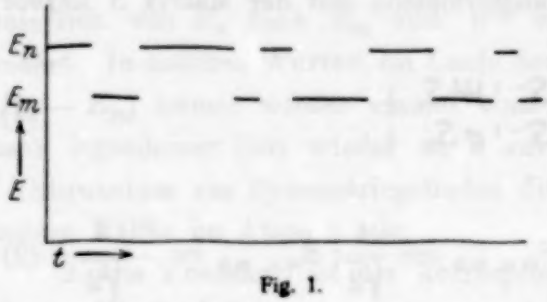


Fig. 1.

Es mag noch hinzugefügt werden, daß alle Rechnungen nur in der Näherung durchgeführt wurden, in der die Wechselwirkung der beiden Atome als verschwindend klein betrachtet werden kann. Dies ist aber eben die Näherung, in der das Problem überhaupt definiert ist. Der Begriff „Energie eines Atoms“ hat ja nur so lange einen bestimmten Sinn, als die Wechselwirkungsenergie vernachlässigt werden kann.

§ 2. Der mathematische Grund für die Übereinstimmung der quantenmechanischen Schwankungsmittelwerte mit denen der Diskontinuumstheorie ist die Form der kanonischen Transformation (1), (5). Diese Form hat andererseits in der Quantenmechanik so allgemein Geltung, daß sich die oben angestellten Schwankungsüberlegungen auf die allgemeinsten vorkommenden Fälle erweitern lassen. Zunächst ist die Annahme von § 1, daß a und b zwei Atome seien, unwesentlich; es können irgendwelche gleichartige mechanische Systeme sein. Ferner bleiben alle Betrachtungen auch dann richtig, wenn die Wechselwirkung mehrerer gleichartiger mechanischer Systeme betrachtet wird. Es weist dann das ungestörte System eine höhere Entartung auf. Die Form (1), (5) der kanonischen Transformation bleibt jedoch stets erhalten, nur die Matrix $\boldsymbol{S}$ selbst wird anders. Auf die Werte von $\boldsymbol{S}$ kam es für die Übereinstimmung der Diskontinuumsschwankungen mit den quantenmechanischen

Schwankungen gar nicht an, nur die Form der kanonischen Transformation war wesentlich. Bezeichnet man etwa die Zustände irgendeines gestörten mechanischen Systems mit „α", die Zustände des ungestörten Systems mit „β". Dann bedeutet eine kanonische Transformation (1), (5) im Sinne der Diskontinuumsvorstellung folgendes: Befindet sich das gestörte System im Zustand α, so ist $|S_{\alpha\beta}|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß (bei Stoßprozessen, bei plötzlichem Aufhören der Störung usw.) das System im Zustand β betroffen wird. Für jede Funktion etwa von W^a gilt z. B. nach (5):

$$f_a(W^a) = \sum_\beta |S_{\alpha\beta}|^2 f(W^a_\beta), \tag{6}$$

wo W^a_β denjenigen Wert von W^a bezeichnet, den das System a im Zustand β annimmt. Nach allgemeinen Prinzipien gilt natürlich

$$\sum_\beta |S_{\alpha\beta}|^2 = 1. \tag{7}$$

Als zweite Erweiterung kann die Annahme verlassen werden, daß es sich um gleichartige mechanische Systeme handelt. Es soll nur vorausgesetzt werden, daß die gleiche Energiedifferenz $E_n - E_m$ in allen Systemen vorkommt, da es sich sonst (eben für die Systeme, in denen sie nicht vorkommt) gar nicht um einen Fall von Resonanz handeln würde. In den Worten der Diskontinuumsvorstellung: es soll das Lichtquant $E_n - E_m$ in allen Systemen Platz finden können. Die Rechnungen des § 1 können auf diesen Fall ungeändert übertragen werden.

Die dritte Erweiterung, die vorgenommen werden soll, bezieht sich auf die Art der Größe, deren Schwankungen untersucht werden. Die bisherigen Überlegungen werden nicht geändert, wenn statt der Energie des Teilsystems irgend eine andere Größe betrachtet wird, die im ungestörten Falle durch eine Diagonalmatrix dargestellt werden kann. Zu diesen Größen gehört z. B. der Gesamtdrehimpuls, der Drehimpuls um eine feste Achse usw. Die Schwankungsmittelwerte aller dieser Größen stimmen nach der quantenmechanischen Rechnung von § 1 mit den aus der Diskontinuumsvorstellung folgenden Schwankungsmittelwerten überein. Sofern man überhaupt über die Energie, den Drehimpuls usw. eines mechanischen Systems als Funktion der Zeit sprechen will, kommen nach der Quantenmechanik nur Funktionen von dem in Fig. 1 gezeichneten Typus in Betracht. Als Wahrscheinlichkeitskoeffizienten gehen übrigens immer die gleichen Größen $|S_{\alpha\beta}|^2$ ein.

Endlich werden die Überlegungen des § 1 auch für den Fall aperiodischer Bewegungen ihre Gültigkeit beibehalten, da die Form der kanonischen Transformation (1), (5) ja allgemeine Gültigkeit hat. Als Beispiel mag zum Schlusse noch angegeben werden, in welcher Weise die von Born, Jordan und dem Verfasser (l. c.) angegebenen Rechnungen über Schwankungen in einem Kristallgitter in den hier ausgeführten Überlegungen enthalten sind. Es handelt sich um Energieschwankungen in einem kleinen Teilvolumen eines Kristalls. Im ungestörten System soll das Teilvolumen aus dem Kristall herausgeschnitten sein. Dann besteht im gestörten System Resonanz hinsichtlich aller derjenigen Eigenschwingungen, deren Frequenz für Kristall und Teilvolumen im ungestörten System die gleiche ist. Dies ist angenähert der Fall für alle Eigenschwingungen, bei denen die Wellenlängen klein gegen die Lineardimensionen des kleinen Teilvolumens sind. Nur für solche Eigenschwingungen hat also das Schwankungsproblem einen bestimmten Sinn. Aus den Überlegungen des § 1 kann ohne Rechnung vorausgesehen werden, daß die Berechnung des mittleren Schwankungsquadrats und aller höheren Schwankungsmittelwerte nach der Quantenmechanik das gleiche Resultat geben muß wie die Bose-Einsteinsche Lichtquantenstatistik. (Eben die letztgenannte Statistik deswegen, weil auch in der Quantenmechanik stets nur nach den Energiewerten der stationären Zustände gefragt wird, vgl. l. c. Quantenmechanik II.) Für den Fall des mittleren Schwankungsquadrats ist die Rechnung explizit in der oben genannten Arbeit „Quantenmechanik II“ durchgeführt worden.

Die hier durchgeführten Rechnungen scheinen mir ein Argument dafür, daß eine kontinuierliche Interpretation des quantenmechanischen Formalismus, also auch der de Broglie-Schrödingerschen Wellen, nicht dem Wesen der bekannten formalen Zusammenhänge entsprechen würde. Vielmehr ist nach diesen Rechnungen die Tatsache der Diskontinuitäten harmonisch im mathematischen Schema der Quantenmechanik enthalten.

Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bis zu 3000 kg/cm².

Von S. Kyropoulos in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1926.)

Für eine Anzahl Flüssigkeiten wurden die Dielektrizitätskonstanten von Atmosphärendruck bis zu 3000 kg/cm² mittels ungedämpfter Schwingungen von $\lambda \sim 350$ m bei 20° C bestimmt und für einige der wichtigsten Flüssigkeiten der Verlauf der Lorenz-Lorentzschen Beziehung in diesem Druckgebiet berechnet.

Die Untersuchung des Geltungsbereiches der verschiedenen Refraktionsformeln, besonders der Lorenz-Lorentzschen Beziehung für den Verlauf der Molekularpolarisation mit Änderung des Druckes ist der Anlaß zu einer Anzahl früherer Arbeiten gewesen [1]). Namentlich im Sinne der Theorie der molekularen Dipole [2]) war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei hohen Drucken bei den assoziierenden Flüssigkeiten Assoziationsprodukte mit vermindertem Moment, z. B. Quadrupole, auftreten könnten, was sich am Verlauf der Molekularpolarisation bemerkbar machen könnte.

Da die experimentell herstellbaren Drucke im allgemeinen mäßig gegen die inneren Drucke in so hoch kondensierten Systemen wie den Flüssigkeiten sind, d. h. mäßig gegen die van der Waalsschen Kräfte, so kommt es auf die Erzeugung möglichst hoher Drucke an und auf möglichst genaue Messungen an ausgesprochenen Dipolflüssigkeiten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Dielektrizitätskonstanten von 11 Flüssigkeiten bis zu Drucken von immerhin etwa 3300 kg/cm² gemessen. Die Flüssigkeiten sind: Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol, Wasser und Pyridin sowie Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Bei diesen beiden konnte die Druckabhängigkeit wegen der eintretenden Kristallisation nur bis zu 1000 bzw. 390 kg/cm² verfolgt werden. Das Druckgebiet ist bei Tetrachlorkohlenstoff noch groß genug, um einen Vergleich mit Chloroform zu gestatten.

---

[1]) C. W. Röntgen, Ann. d. Phys. **52**, 599, 1894; F. Ratz, ZS. physik. Chem. **19**, 86, 1896; R. Ortvay, Ann. d. Phys. (4) **36**, 1, 1911; G. Falckenberg, ebenda (4) **61**, 145, 1920; F. Waibel, ebenda (4) **72**, 161, 1923; Ch. Francke, ebenda (4) **77**, 159, 1925.

[2]) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 614 ff., 1924.

Die Meßtemperatur lag meist um 20° C. Vereinzelte Serien bei niedrigerer Temperatur zeigten keinen Unterschied dagegen. Zur Druckerzeugung wurde der von Tammann und seinen Schülern vorwiegend zur Bestimmung von Schmelzkurven angewandte und beschriebene [1]) Apparat benutzt. Die durch den Endzweck bedingten Abweichungen

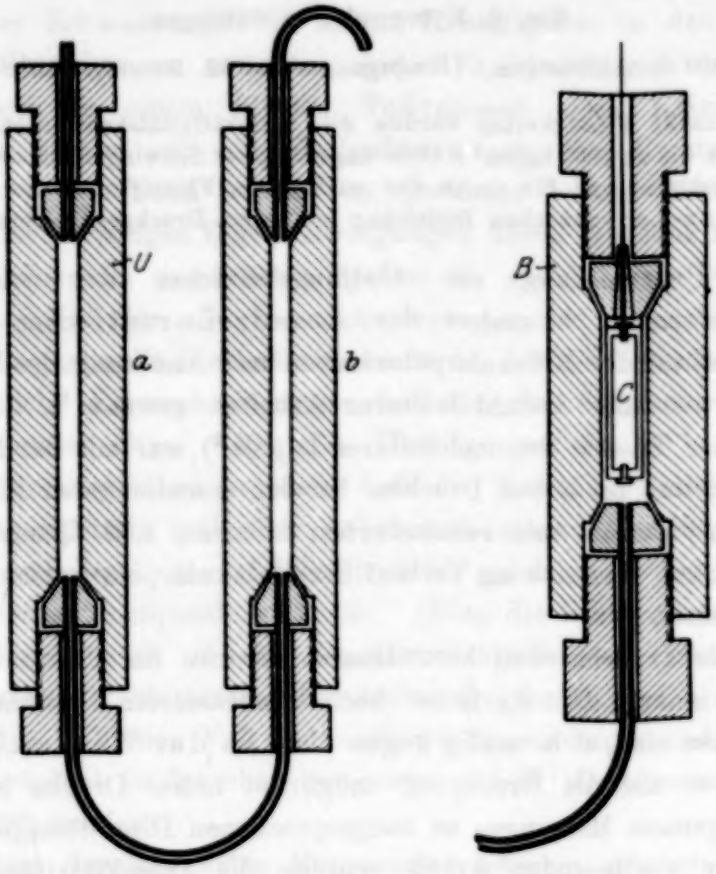


Fig. 1.

sind in Fig. 1 skizziert. Zur Druckübertragung diente Rizinusöl. Dieses wurde vom Druckapparat durch eine Stahlkapillare in das stählerne U-Rohr *U* gedrückt, dessen Schenkel *a* und *b* zur Hälfte mit Öl bzw. mit der Untersuchungssubstanz gefüllt waren. Beide Flüssigkeiten waren voneinander durch eine Quecksilberschicht getrennt. Vom U-Rohr führte eine zweite Stahlkapillare zum Stahlzylinder *B*, der den Meßkondensator *C* enthielt. Zum Druckapparat hin war die Kapillare in ein größeres Stahlrohr hart gelötet, welches am Ende zu einer gehärteten Schneidendichtung ausgebildet war. Diese wurde an der dazu vorgerichteten Stelle mittels Überwurfmutter am Druckapparat festgezogen. Alle

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 194 f. Leipzig 1903.

sonstigen Verbindungen erfolgten durch Konusdichtungen mit Überwurfmutter. Die Enden der Stahlkapillaren waren jeweils durch die Konusse hindurchgeschraubt und dicht verschweißt. Hierauf wurden die Konusse soweit gehärtet, daß sie etwas weicher blieben als ihre Sitze, in die sie wie Automobilventile eingeschliffen wurden. Bei sorgfältiger Arbeit und Montage hielten diese Dichtungen gut Drucken bis zu 3500 kg/cm² stand. Bei der im Laufe der vorliegenden Arbeit außerordentlich häufig notwendigen Demontage mußten die Dichtungen natürlich häufig erneuert oder nachgearbeitet werden. Das den Kondensator enthaltende Druckgefäß hatte eine Länge von 18 cm und einen Außendurchmesser von etwa 6 cm bei einer Bohrung von 17 mm. Die Flüssigkeitszuleitung erfolgte von unten. Oben war der den Kondensator tragende Konus festgezogen. Dieses Aggregat ist in Fig. 2 abgebildet. Die Bombe tauchte bis zu ihrem oberen Ende in ein Wasserbad ein, welches vor jeder Messung 10 bis 15 Minuten lang gerührt wurde.

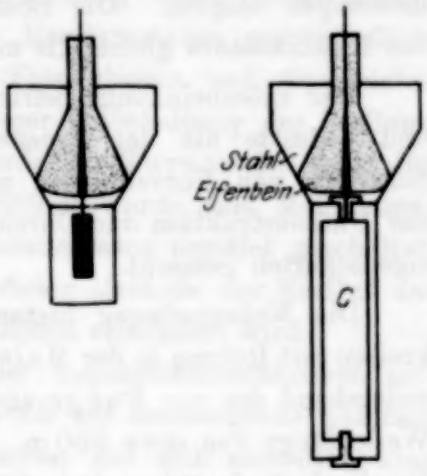


Fig. 2.

Es wurden zwei Zylinderkondensatoren benutzt mit Kapazitäten von 34,00 bzw. 0,741 cm. Der große Kondensator bestand aus zwei ineinandergesteckten Messingrohren, die durch eingelötete Messingkreuze abgeschlossen waren und durch die isolierende Elfenbeinbuchsen mit Ansätzen hindurchführten. Zur Sicherheit wurden zwischen die Kreuze noch Glimmerblättchen gelegt. Das obere Messingschräubchen, welches durch die Buchse hindurch in das Kreuz des Innenzylinders geschraubt war, hatte Doppelgewinde und war in den konischen Stahldraht geschraubt, der als Zuleitung durch die konische Elfenbein-Isolierdichtung führte, die im oberen Stahlkonus saß (Fig. 2). Die Außenlänge des Kondensators betrug 64 mm, sein Außendurchmesser 15 mm. Der kleine Kondensator bestand aus einem etwa 14 mm weiten und 20 mm langen Außenzylinder, der an drei Stellen mit Drähten an den Konus gelötet und mit diesem zusammen stark vernickelt war. Ein etwa 15 mm langer Nickelstift von etwa 4 mm Dicke, in die Zuleitung geschraubt, bildete den Innenzylinder. Die Verschraubungsstelle des Nickelstiftes wurde durch jeweils der Untersuchungsflüssigkeit angepaßte Schutzüberzüge vor Benetzung geschützt. Die Dimensionierung und Form des kleinen

Kondensators bildete den Gegenstand einer besonderen Untersuchung und wurde auf Grund von Messungen in der Wheatstoneschen Brücke so gewählt, daß die Wirkung als Leitfähigkeitsgefäß möglichst gegen die Kondensatorwirkung zurücktrat. Nachdem die Kondensatoren mit ihrem Konus einmal längere Zeit unter Druck gestanden hatten, veränderte sich ihre Kapazität nicht mehr, wie gelegentliche Kontrollmessungen zeigten. Die Bombe war geerdet und als Außenbelegung des Kondensators gleichfalls mit der Meßapparatur verbunden.

Der Elfenbeinkonus befriedigte hinsichtlich Isolation und Festigkeit und bedurfte nie der Erneuerung. Infolgedessen wurden nach dem Scheitern von Vorversuchen mit einem Bernsteinkonus keine Versuche zur Umkonstruktion der Durchführung mit Rücksicht auf seine Materialeigenschaften gemacht.

Die Meßanordnung bestand aus zwei ungedämpften Schwingungskreisen mit Röhren in der Meissnerschen Schaltung. Die Ausführung war weitgehend der von Pungs und Preuner[1]) nachgebildet und ergab eine Wellenlänge von etwa 350 m. Als Anodenbatterie wurde entweder eine Trockenbatterie oder eine stationäre Akkumulatorenbatterie von etwa 80 Volt verwendet. Als Röhren genügten für die meisten Zwecke Telefunkenröhren für Überlagerungsempfang; für die Wassermessungen und einige Alkoholmessungen wurden Schottröhren mit etwa 1,2 Amp. Heizstrom verwendet. Die eigentliche Messung der Kapazitäten erfolgte durch Substitution. Der Kondensator des einen Schwingungskreises war derart an eine Wippe gelegt, daß ihm abwechselnd der Flüssigkeitskondensator und ein Kohlrauschscher Meßplattenkondensator parallel geschaltet werden konnte. Im Detektorkreise wurde bei zugeschaltetem Druckkondensator der Frequenzunterschied der beiden Kreise als Differenzton abgehört und im allgemeinen mittels eines kleinen Hilfskondensators auf a oder g nach einer Stimmgabel eingestellt. Nun wurde der Meßkondensator an Stelle des Druckkondensators dem Hauptkondensator parallel geschaltet und auf denselben Differenzton gestellt, diese Stellung durch wiederholtes Umschalten kontrolliert und durch Annähern der Hand sichergestellt, daß das Größenverhältnis der Frequenzen der Schwingungskreise nicht umgeschlagen war. Hierauf wurde der Druck um etwa 250 bis 500 kg/cm^2 erhöht und nach etwa 15 Minuten die Kreise neu erregt, wieder mit eingeschaltetem Druckkondensator auf den vorigen Differenzton gestellt, dann der Luft-

[1]) L. Pungs und G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 543, 1919.

kondensator an Stelle des Druckkondensators geschaltet und auf beiderseitige Tongleichheit nachgestellt. Die Plattenstellungen bzw. Verschiebungen wurden aus der Mikrometerteilung, und soweit möglich, mit schwacher Mikroskopvergrößerung und Okularmikrometer abgelesen und nach der Kirchhoffschen Formel, soweit angängig graphisch, in Kapazitätsdifferenzen umgerechnet. Zur Messung von Dielektrizitätskonstanten selbst und zur Eichung der Kondensatoren wurden diese direkt in Gläser mit den betreffenden Flüssigkeiten und Vergleichsflüssigkeiten getaucht und unter sorgfältiger Beibehaltung der Stellung aller Teile gemessen. Als Grundlage wurde der Turnersche Wert für Benzol angenommen. Bei großen Kapazitäten wurde dem Meßplattenkondensator noch ein geeichter Gerdienkondensator parallel geschaltet. Eine einfache Überlegung zeigt, daß bei dieser Methode der Einfluß der konstanten beiderseitigen Zuleitungskapazitäten eliminiert wird.

Im allgemeinen wurden etwa je vier Kapazitätsdruckkurven aufgenommen bei nahe gleicher Temperatur, die auf Zehntelgrade konstant gehalten wurde. Die Höhe des Enddruckes, der sich einstellte, hing sehr von der Geschwindigkeit der Drucksteigerung und der Zimmertemperatur ab. Daher ließ sich ein bestimmter Druck mit Leichtigkeit nur auf rund 50 kg/cm² vorausbestimmen. Die Werte wurden zunächst gemittelt und die Kapazitätssteigerungen für runde, dezimale Druckwerte in Zentimetern interpoliert. Die Kurven der Kapazitätssteigerung in Abhängigkeit vom Druck waren dann bereits recht ausgeglichen, wie sich auch an den Differenzenkurven zeigte. Grobe Fehler, die sich hin und wieder besonders durch Lecken der Druckapparatur bei hohen Drucken einstellten, machten sich so ohne weiteres, besonders in den Differenzenkurven, bemerkbar.

Bei den stark assoziierten Dipolflüssigkeiten vom Aceton bis zum Wasser war mit Störungen durch das Leitvermögen zu rechnen. Selbst geringes Leitvermögen machte sich bereits durch starke Dämpfung des Telephontones geltend. Es bereitete zunächst Schwierigkeiten, das Leitvermögen unschädlich zu machen, bis sich herausstellte, daß dieses vielmehr von dem Lösungs- und Ionisierungsvermögen dieser Flüssigkeiten für Salzspuren, als von ihrem Eigenleitvermögen herrührte. Destillierte man die in Rede stehenden organischen Flüssigkeiten wiederholt sehr langsam und mit hohen Destillieraufsätzen von ihren Reinigungs- und Trockenmitteln ab, spülte die gesamte Apparatur, soweit sie mit der Untersuchungsflüssigkeit in Berührung kam, aufs sorgfältigste damit aus und füllte unter peinlicher Vermeidung der Berührung mit anderen als

so gereinigten Teilen ein, so war, wenn auch das saubere Zusammensetzen vollkommen gelang, keine Spur mehr von Tondämpfung wahrzunehmen. Da bei den Alkoholen, besonders aber beim Wasser, dieser Idealzustand nicht immer während der ganzen Messung bestehen blieb, so wurden bei diesen Flüssigkeiten oft 6 bis 25 Neufüllungen vorgenommen. Am schwierigsten gestalteten sich die Meßvorbereitungen beim Wasser. Dieses selbst konnte leicht in ausreichender Güte beschafft werden. Indessen mußten U-Rohr, Kapillaren und Bombe peinlich gesäubert, angewärmt und mit einer Schutzschicht überzogen werden. Diese geriet nicht immer vollkommen, so daß sie manchmal früher oder später während der Messungsserie schadhaft wurde und das Wasser verunreinigte, wie sich an zunehmender Tondämpfung bemerkbar machte. Diesen „gedämpften" Einstellungen entsprachen regelmäßig zu geringe Kapazitätssteigerungen.

Die Kondensatoren wurden durch Kapazitätsbestimmung mit Füllungen bekannter Dielektrizitätskonstanten in der Weise geeicht, daß der Kondensator mit kurzen Zuleitungen in ein Glasgefäß oder in die Druckapparatur auf eine Seite der Wippe gestellt wurde, während sich auf der anderen der Meßplattenkondensator und parallel dazu der Gerdienkondensator befand. Dieser war sowohl nach der Thomsonschen als auch nach der Schwingungsmethode geeicht worden. Bezeichnet man mit x die Summe der unbekannten Zuleitungskapazitäten des zu eichenden Zylinderkondensators, mit y seine unbekannte Kapazität, mit A bzw. B die Summe der Kapazitäten, die am Gerdienkondensator und am Meßplattenkondensator eingestellt wurden, und mit z die Summe der Zuleitungskapazitäten auf dieser Seite, so ergeben sich für jedes Paar Eichmessungen zwei Gleichungen vom Typus: $x + y \cdot \varepsilon_1 = A + z$ und hieraus $y = \dfrac{A - B}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$. Wie die Versuche zeigten, veränderte sich y nicht merklich durch Einsetzen des Kondensators in die Bombe.

In derselben Weise wurden die Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten bei Atmosphärendruck gemessen.

In den folgenden Tabellen, die die Zahlen für die einzelnen Flüssigkeiten enthalten, bedeutet P den Druck, Δc die Kapazitätszunahme von $P = 1$ bis zu der betreffenden Druckstufe in Zentimetern, C die Kapazität des gefüllten Druckkondensators bei der betreffenden Druckstufe in Zentimetern, ε die Dielektrizitätskonstante, d die Dichte, L die Lorenz-Lorentzsche Funktion $\dfrac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \dfrac{1}{d}$, MP, ihr Produkt mit

dem Molekulargewicht (MG), die Molekularpolarisation, und L' die Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{d}$.

Die Drucke konnten auf etwa 3 kg/cm² genau abgelesen werden. Das Versuchsmanometer wurde mit einem geeichten Manometer verglichen und zeigte durchschnittlich über das ganze Gebiet um 20 kg/cm² zu hohe Drucke an. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Reinheitsgrade der Flüssigkeiten übertrifft die Druckabhängigkeit für 20 kg. Daher wurde vom Anbringen der Korrektur abgesehen.

1. Äthyläther. Der Kahlbaumsche Äther wurde in der für optische Messungen gebräuchlichen Weise (vgl. Ley, Farbe und Konst. organ. Verb., Leipzig 1911, S. 226) mit verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge und reinem Wasser geschüttelt, über Natrium getrocknet und mit hoher Glaskolonne destilliert. Das mittlere Drittel wurde verwendet. Beim Einfüllen wurden hier wie überall Pipetten mit Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxydrohr und Wattepfropf verwendet.

$\varepsilon_{18^0} = 4{,}368$ gemessen, bezogen auf $\varepsilon_{18^0} = 2{,}288$ für Benzol (Turner).
$\varepsilon_{20^0} = 4{,}328$, Maximaldruck = 3132 kg, $T = 20{,}8^0$, MG = 74,08.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1])	L	MP	L'
1	—	147,15	4,328	0,7137	0,7380	54,63	4,666
500	15,83	162,98	4,790	0,7605	0,7342	54,39	4,984
1000	27,83	174,98	5,142	0,7863	0,7379	54,65	5,270
1500	37,50	184,65	5,428	0,8096	0,7367	54,55	5,470
2000	45,60	192,75	5,668	0,8299	0,7339	54,36	5,627
2500	52,85	200,00	5,880	0,8477	0,7310	54,14	5,760
3000	59,35	206,50	6,071	0,8631	0,7287	53,97	5,879

2. Schwefelkohlenstoff. Reinster Kahlbaumscher Schwefelkohlenstoff wurde durch Stehenlassen und Schütteln mit Quecksilber und

$\varepsilon_{18^0} = 2{,}652$ gemessen; großer Kondensator.
$\varepsilon_{20^0} = 2{,}647$, Maximaldruck = 3130 kg, $T = 21{,}2^0$, MG = 76,1.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1])	L	MP	L'
1	—	90,01	2,647	1,263	0,2807	21,36	1,305
500	3,06	93,07	2,739	1,310	0,2800	21,30	1,327
1000	5,74	95,75	2,818	1,347	0,2803	21,32	1,350
1500	7,94	97,95	2,881	1,381	0,2790	21,23	1,362
2000	9,94	99,95	2,940	1,409	0,2787	21,20	1,376
2500	11,80	101,81	2,993	1,434	0,2781	21,17	1,390
3000	13,55	103,56	3,047	1,456	0,2788	21,20	1,405

[1]) Aus den Daten von Bridgman, Proc. Amer. Acad. **49**, 1, 1913, berechnet

Phosphorpentoxyd gereinigt und destilliert, eine mittlere Fraktion des schwach chloroformähnlich riechenden Produktes verwendet.

3. Chloroform. Kahlbaumsches Chloroform wurde in der für optische Messungen üblichen Weise (vgl. Ley, l. c.) mit konzentrierter Schwefelsäure, hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert, dann frisch verwendet.

$\varepsilon_{18,5^0} = 4{,}955$ gemessen; großer Kondensator.
Maximaldruck = 3120 kg, $T = 18{,}0^0$.

P	Δc	C	$\varepsilon_{18,5^0}$
1	—	168,50	4,955
500	7,84	176,34	5,182
1000	14,32	182,82	5,377
1500	19,41	187,91	5,524
2000	23,61	192,10	5,648
2500	27,56	196,04	5,764
3000	30,86	199,34	5,860

4. Petroläther. Fraktion vom Siedepunkt 54 bis 68° destilliert und über Kalium getrocknet.

$\varepsilon_{18,4^0} = 1{,}870$ gemessen: großer Kondensator.
Maximaldruck = 3077 kg, $T = 18{,}4^0$.

P	Δc	C	$\varepsilon_{18,4^0}$
1	—	63,60	1,870
500	2,37	65,97	1,940
1000	3,94	67,54	1,986
1500	5,20	68,80	2,023
2000	6,20	69,80	2,053
2500	7,07	70,67	2,079
3000	7,70	71,30	2,096

5. Benzol. Thiophenfreies Benzol Kahlbaum, mehrmals ausgefroren, mit Kalium getrocknet.

$\varepsilon_{18^0} = 2{,}288$ (Turner); großer Kondensator.
Maximaldruck = 390 kg, $T = 18{,}6^0$.

P	Δc	C	ε_{18^0}
1	—	77,79	2,288
200	0,85	78,64	2,313
400	1,71	79,50	2,339

6. Tetrachlorkohlenstoff. Kahlbaumsches Präparat, über Chlorcalcium getrocknet, destilliert bei 74°, mittlere Fraktion.

$\varepsilon_{18^0} = 2{,}246$; großer Kondensator.
Maximaldruck = 1022 kg, $T = 17{,}0$ und $18{,}5^0$.

P	Δc	C	ε_{18^0}
1	—	76,36	2,246
250	1,28	77,64	2,284
500	2,44	78,80	2,319
750	3,48	79,84	2,349
1000	4,44	80,80	2,377

7. Aceton. Aceton von Kahlbaum wurde mit Kaliumpermanganat erhitzt und langsam darüber abdestilliert, dann über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Zu Kontrollzwecken und zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde auch Aceton aus der Bisulfitverbindung verwendet. — Die leichte Salzaufnahme und die daraus hervorgehende beträchtliche Leitfähigkeit verursachten zunächst große Schwierigkeiten. Mehrere Kondensatorformen, teils ganz in Glas eingeschlossen, mit Quecksilberverschluß wurden versucht. Es zeigte sich, daß bei sorgfältiger Reinhaltung der kleine Zylinderkondensator Fig. 2 allen Anforderungen genügte. Die Vorversuche zeigten, daß Leitfähigkeit, d. h. Salzgehalt, der hier durch Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat variiert wurde, stets zu kleine Δc-Werte ergab. Die Versuche umfaßten 20 Messungsserien. Wegen der Kleinheit der Gesamtkapazität und daher auch der Δc-Werte wurden bei den stark assoziierten Dipolflüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante zahlreichere Beobachtungen gemacht und die Plattenabstände des Meßkondensators stets mikroskopisch gemessen. Die

$\varepsilon_{20^0} = 21{,}50$ gemessen; kleiner Kondensator, $C = 0{,}741$ cm.
$T = 18$ bis 19^0, Maximaldruck = 3226 kg, kleinstes MG = 58,05.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1])	L	MP	L'
1	—	15,93	21,50	0,7920	1,101	63,96	25,90
500	0,91	16,84	22,73	0,8284	1,061	61,60	26,21
1000	1,60	17,50	23,62	0,8523	1,036	60,13	26,51
1500	2,14	18,07	24,40	0,8749	1,0135	58,81	26,74
2000	2,60	18,53	25,01	0,8950	0,9933	57,65	26,82
2500	3,02	18,95	25,59	0,9120	0,9772	56,76	26,94
3000	3,32	19,25	25,99	0,9281	0,9620	55,82	26,91

Abnahme von L von 1 bis 3000 kg/cm²: 12,75 Proz.

[1]) Bridgman, l. c.

Kapazität des Druckkondensators war speziell der mit dem gegebenen Meßkondensator (Plattendurchmesser etwa 40 mm) erreichbaren maximalen Ablesegenauigkeit angepaßt.

8. Äthylalkohol. Kahlbaumscher absoluter Alkohol wurde mehrere Wochen lang über gebranntem Kalk aufbewahrt und abdestilliert. Etwa 20 Messungsserien wurden ausgeführt. In der experimentellen Technik bot das Arbeiten mit Alkohol nach Durchführung der Vorarbeiten und Messungen am Aceton keine besonderen Schwierigkeiten mehr.

$\varepsilon_{19^0} = 25{,}84$ gemessen; kleiner Kondensator.
$\varepsilon_{20^0} = 25{,}71$, Maximaldruck = 3300 kg, $T = 14$ bis 19^0, kleinstes MG = 46,05.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1])	L	MP	L'
1	—	19,05	25,71	0,7894	1,130	52,04	31,30
500	0,77	19,82	26,76	0,8231	1,088	50,11	31,29
1000	1,38	20,43	27,58	0,8484	1,059	48,77	31,32
1500	1,93	20,98	28,31	—	—	—	—
2000	2,35	21,40	28,88	0,8882	1,016	46,80	31,35
2500	2,80	21,85	29,49	—	—	—	—
3000	3,24	22,29	30,08	0,9178	0,9880	45,49	31,68

Abnahme von L von 1 bis 3000 kg/cm²: 12,4 Proz.

9. Methylalkohol. Kahlbaumscher Methylalkohol wie Äthylalkohol behandelt. Wegen schwacher Absorption in beiden Schwingungskreisen Schottröhren benutzt. Etwa 20 Messungsserien.

$\varepsilon_{20^0} = 33{,}79$ gemessen; kleiner Kondensator.
$T = 19{,}0^0$, Maximaldruck = 3438 kg, kleinstes MG = 32,03.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1])	L	MP	L'
1	—	25,05	33,79	0,7914	1,158	37,08	41,42
500	1,10	26,15	35,28	0,8250	1,115	35,70	41,55
1000	2,02	27,07	36,51	0,8503	1,085	34,73	41,76
1500	2,82	27,87	37,61	—	—	—	—
2000	3,53	28,58	38,55	0,8912	1,039	33,29	42,13
2500	4,13	29,18	39,36	—	—	—	—
3000	4,70	29,75	40,14	0,9220	1,007	32,26	42,46

Abnahme von L von 1 bis 3000 kg/cm²: 13,03 Proz.

10. Wasser. Das benutzte Wasser war ein Goldkühlerdestillat. Sämtliche damit in Berührung kommenden Teile der Apparatur wurden mit einem Schutzüberzug versehen. Zu diesem Zwecke wurden Asphaltlack, Zaponlack und endlich eine Lösung von reinem Paragummi und Paraffin verwendet. Zur Herstellung des Überzuges wurden U-Rohr,

[1]) Bridgman, l. c., nach Landolt-Börnstein 5. Aufl. 1923, S. 1226.

Stahlkapillaren und Druckbombe auf etwa 50° erwärmt, die Lösung hineingefüllt und durch die Kapillare gesogen. Der Paraffingummiüberzug bewährte sich am besten, mußte aber gleichwohl vor jeder Neufüllung erneuert werden. Trotzdem kam es häufig vor, daß besonders bei hohen Drucken im Laufe der Versuchsserie der Schutzüberzug irgendwo durchlässig und das Wasser verunreinigt wurde, was sich durch Dämpfung des Differenztones oder auch durch völliges Aussetzen der Schwingungen bemerkbar machte. Die Richtigkeit der Kapazitätsmessungen bei völliger Reinheit des Wassers, trotz merklicher Absorption, die die Anwendung der Schottröhren praktisch unumgänglich machte, ergibt sich aus dem gemessenen Werte von ε für Atmosphärendruck. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, daß beim Einfüllen auch ein Übertreten des Wassers etwa bis an die Gewindegänge für die Abschlußschraube unbedingt vermieden werden mußte, da dort während des Zusammenbaues die Schutzschicht verletzt wurde. Trat während der Vorbereitungen dann Wasser in die Gänge und dann wieder zurück in die Bombe, so war die Füllung meist unbrauchbar. Aus der zu beobachtenden Vorsicht ergab sich die Möglichkeit eines anderen Übels, des Einschlusses von Luftblasen in der Bombe. Infolgedessen dürften bei einigen Messungen besonders die ersten Druckstufen durch Luftblasenkompression gefälscht und ein zu großes Δc vorgetäuscht sein.

Aus den angeführten Gründen mußten etwa 30 Messungsserien ausgeführt werden. Die Dielektrizitätskonstanten-Druckkurve hat möglicherweise gleich der des Äthylalkohols etwa bei 2300 kg/cm² einen schwach ausgeprägten Wendepunkt. Die Genauigkeit der Messung der Kapazitätsdifferenzen beim Wasser steht der der vorigen Messungen nach und beträgt etwa 2 Proz. Die Zahlen dürften eher zu niedrig, als zu hoch sein.

$\varepsilon_{19,8^0}$ = 80,82 gemessen; kleiner Kondensator.
ε_{20^0} = 80,79, Maximaldruck = 3248 kg, T = 0 bis 19°, kleinstes MG = 18,01.

P	Δc	C	ε_{20^0}	d_{20^0} [1]	L	MP	L'
1	—	59,84	80,79	0,9982	0,9660	17,39	79,9
500	1,71	61,55	83,07	1,019	0,9460	17,03	80,5
1000	3,27	63,11	85,20	1,038	0,9304	16,75	81,1
1500	4,67	64,51	87,03	1,056	0,9152	16,48	81,5
2000	5,93	65,77	88,72	1,072	0,9020	16,24	81,8
2500	7,10	66,94	90,34	1,087	0,8901	16,03	82,2
3000	8,25	68,09	91,90	1,101	0,8802	15,85	82,58

Abnahme von L von 1 bis 3000 kg/cm²: 8,9 Proz.

[1]) Aus Bridgmans Daten, Proc. Amer. Acad. **47**, 439, 1912, Tabelle S. 539.

11. Pyridin. Pyridin Kahlbaum wurde mit Kaliumpermanganat destilliert, mit Bariumoxyd getrocknet, davon abdestilliert und von einem abermaligen Destillat die mittlere Fraktion verwendet. Siedep. 113° bei 745,6 mm Druck. Die Dielektrizitätskonstante wurde gegen Äther und Benzol bestimmt. Als Flüssigkeit mittlerer Dielektrizitätskonstante wurde für diese Messung, wie für die Eichung des kleinen Kondensators auch frisch gereinigtes und destilliertes Anilin benutzt, dessen Dielektrizitätskonstante gegen Benzol zu $\varepsilon_{20,7^0} = 7{,}35$ gemessen wurde. Als Mittelwert ergab sich für Pyridin $\varepsilon_{15^0} = 13{,}93 \pm 0{,}03$. Sieben Serien; die Messung erfolgte hier etwa alle 250 kg/cm² ohne Schwierigkeit und zeigte die bequem erreichbare Genauigkeit bei sehr kleinen Kapazitätsdifferenzen, wo Störungen durch Verunreinigung wegfielen.

$\varepsilon_{15^0} = 13{,}93$, kleiner Kondensator. $T = 16$ bis 19^0, Maximaldruck = 2560 kg.

P	Δc	C	ε_{15^0}
1	—	10,32	13,93
250	0,23	10,55	14,24
500	0,43	10,75	14,50
750	0,61	10,93	14,75
1000	0,79	11,11	14,99
1250	0,96	11,28	15,23
1500	1,09	11,41	15,40
1750	1,24	11,56	15,60
2000	1,38	11,70	15,79
2250	1,52	11,84	15,98
2500	1,65	11,97	16,15

Übersicht über die Messungsergebnisse.

Die wichtigsten, bei den einzelnen Stoffen tabellarisch zusammengestellten Daten sind in den Fig. 3 bis 6 graphisch dargestellt. Für die wichtigsten Dipolflüssigkeiten, ferner für Äther und Schwefelkohlenstoff sind auch die Dichten bis zu Drucken von 12000 kg/cm² aus den Messungen von Bridgman zu berechnen. Danach konnte der Verlauf der Lorenz-Lorentzschen Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = f_{(p)}$ für Äther, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol bis 3000 kg berechnet werden. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß diese Funktion für Äther und Schwefelkohlenstoff praktisch so gut wie konstant ist, mit einem ganz geringen Abfall mit steigendem Druck. Dagegen nimmt sie stark ab bei den starken Dipolflüssigkeiten. Die Abnahme beträgt für Aceton 12,75 Proz., für Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser 12,4, 13,03 bzw. 8,9 Proz. Vom Standpunkt der Dipoltheorie ist anzunehmen, daß die Abnahme der Molekularpolarisation von einer Zunahme der Zahl

der Komplexe geringeren Dipolmoments herrührt. Gleichgültig, wie wohldefiniert man diese Assoziationskomplexe annehmen mag, ist es einleuchtend, daß mit ihrer Vergrößerung die Wahrscheinlichkeit der Verkleinerung des resultierenden Moments zunehmen wird. Die geringere Abnahme der Funktion bei Wasser würde in diesem Sinne den Schluß nahelegen, daß hier bereits bei Atmosphärendruck solche Komplexe überwiegen, deren Zahl und Größe entweder nicht mehr stark zunehmen kann, oder deren Beschaffenheit so ist, daß die Veränderung dieser Faktoren die Molekularpolarisation nur relativ wenig beeinflußt. Hinweise auf so starke Assoziation des Wassers finden sich verschiedentlich[1]). Eine dementsprechend geringere Assoziation bei Atmosphärendruck wäre bei den anderen Dipolflüssigkeiten mit stärkerer Abnahme der Molekularpolarisation anzunehmen. Im übrigen strebt die Lorenz-Lorentzsche Funktion anscheinend einem endlichen Grenzwerte zu in Übereinstimmung mit den theoretischen Ausführungen von Lundblad[2]). In Fig. 6 ist die Funktion

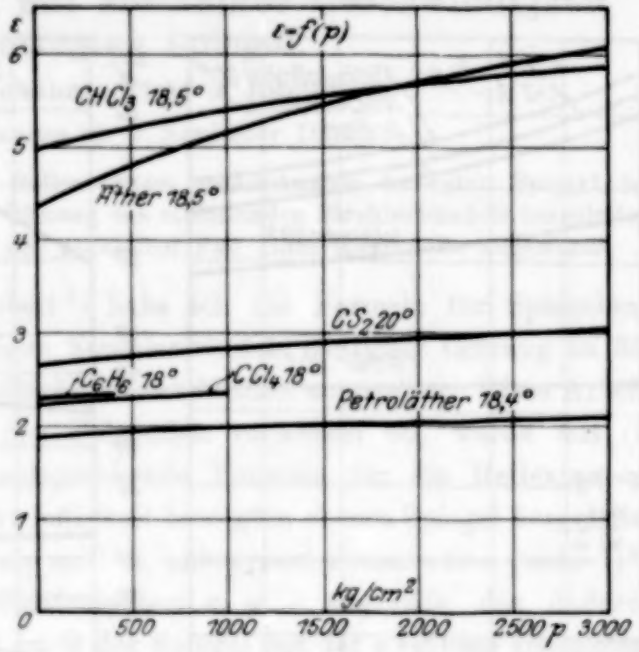


Fig. 3.

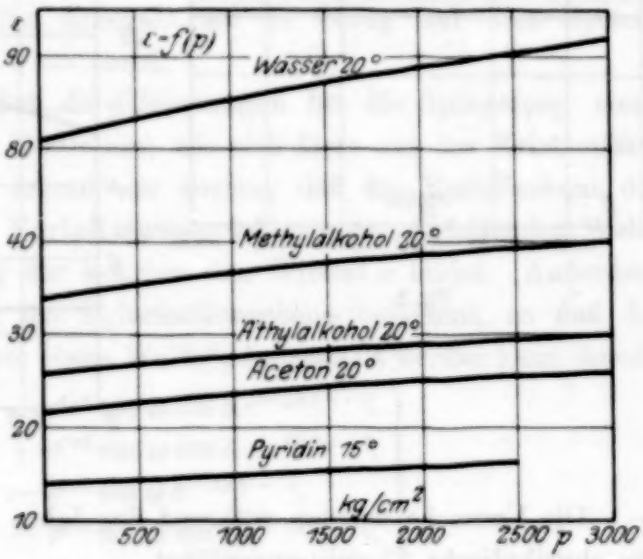


Fig. 4.

[1]) J. Duclaux, C. R. **152**, 1387, 1911.
[2]) R. Lundblad, ZS. f. Phys. **5**, 349, 1921.

$\frac{\varepsilon - 1}{d} = f_{(p)}$ für dieselben Flüssigkeiten dargestellt. Bemerkenswert ist hier eine gewisse Analogie im Verlauf bei Äther, Aceton und Wasser.

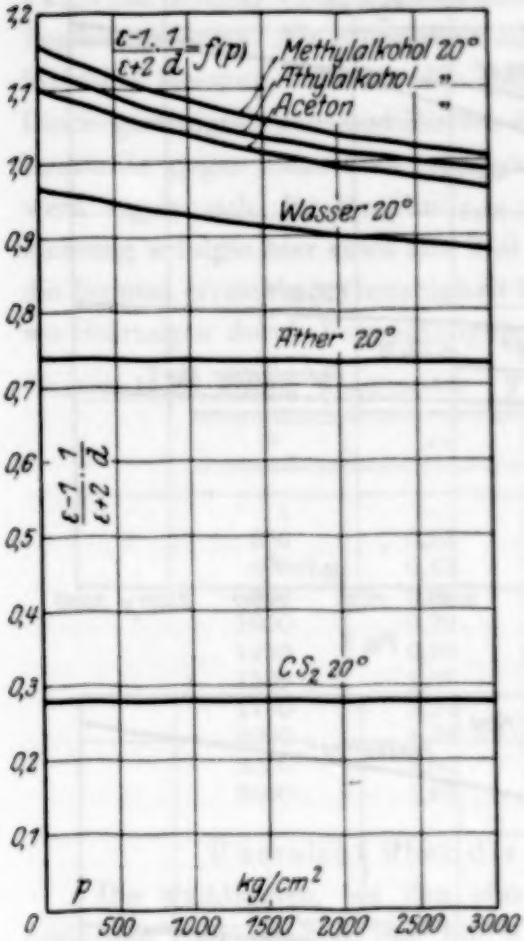


Fig. 5.

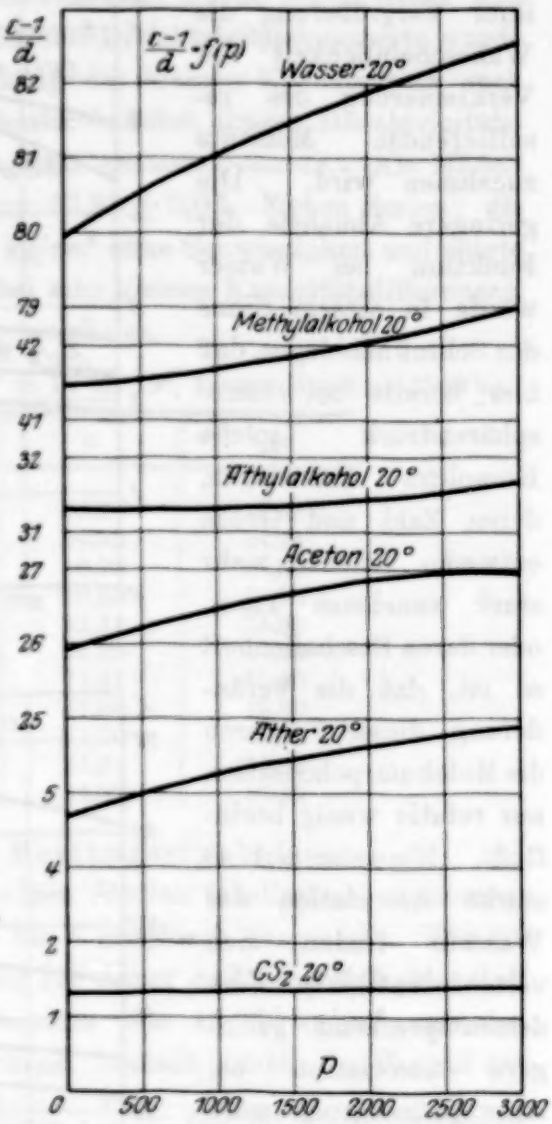


Fig. 6.

Die Versuche wurden während der Jahre 1921 bis 1924 im Institut für physikalische Chemie ausgeführt.

Göttingen, November 1926.

Reflexion eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an einem mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Spiegel.

Von **Johannes Picht** in Potsdam.

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Es werden Formeln für die Reflexion am translatorisch bewegten Spiegel bei Annahme beliebiger Form und Öffnung des einfallenden Strahlenbündels hergeleitet. Diese Formeln werden auf den speziellen Fall einer Kugelwelle angewandt.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Formeln für Spiegelung und Brechung eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an der ruhenden ebenen Trennungsfläche zweier Medien angegeben. Diese Arbeit, auf die zum Verständnis des Folgenden verwiesen sei, werde mit (I) zitiert. Es sollen nun entsprechende Formeln für die Reflexion an einem mit konstanter Geschwindigkeit bewegten ebenen Spiegel hergeleitet werden, den wir zunächst als seitlich unbegrenzt voraussetzen [siehe I][2]).

Wir legen ein Koordinatensystem x, y, z zugrunde, das dadurch bestimmt ist, das zur Zeit $t = 0$ der Spiegel mit der yz-Ebene zusammenfällt und die x-Achse in das Innere des Spiegels hineinweist. Die Geschwindigkeit des bewegten Spiegels sei in bezug auf dies System gegeben durch den Vektor $\mathfrak{q} = \text{const}$.

Wir schreiben zunächst die Gleichungen für die Spiegelung einer linear polarisierten ebenen Welle hin, wie sich diese aus der Relativitätstheorie ergeben. Hierbei setzen wir voraus, daß die Einfallsebene die xy-Ebene ist, und daß die Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle mit der positiven Richtung der x-Achse den Winkel α bildet. Außerdem sei durch ω die Richtung der Polarisationsebene bestimmt, so daß die einfallende linear polarisierte ebene Welle[3]) dargestellt werden kann durch:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= -\,e^{ivt}\cos\omega\sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y &= +\,e^{ivt}\cos\omega\cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z &= -\,e^{ivt}\sin\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x &= -\,e^{ivt}\sin\omega\sin\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y &= +\,e^{ivt}\sin\omega\cos\alpha\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z &= +\,e^{ivt}\cos\omega\, e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[x\cos\alpha + y\sin\alpha - \vartheta]}.
\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

[1]) J. Picht, ZS. f. Phys. **39**, 933, 1926.

[2]) Diese Voraussetzung können wir nachträglich wie in (I) wieder wesentlich einschränken.

[3]) Für $\varepsilon = 1$.

Die Darstellung der am bewegten Spiegel reflektierten ebenen Welle erhalten wir hieraus nach dem von Bateman[1]) angegebenen Transformationsverfahren, indem wir

$$\left.\begin{aligned} x \text{ durch } &-\frac{c^2+\mathfrak{q}_x^2}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}x+\frac{2c^2\mathfrak{q}_x}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}t \text{ und}\\ t \text{ durch } &+\frac{c^2+\mathfrak{q}_x^2}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}t-\frac{2\mathfrak{q}_x}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}x \text{ ersetzen.}\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Es ergibt sich so:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^{(2)} &= -e^{i\nu_2 t}m_2 A_2\cos\omega\sin\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y^{(2)} &= +e^{i\nu_2 t}m_2 A_2\cos\omega\cos\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z^{(2)} &= +e^{i\nu_2 t}s_2 A_2\sin\omega e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x^{(2)} &= +e^{i\nu_2 t}s_2 A_2\sin\omega\sin\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y^{(2)} &= -e^{i\nu_2 t}s_2 A_2\sin\omega\cos\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z^{(2)} &= +e^{i\nu_2 t}m_2 A_2\cos\omega e^{-ik_2[\cdots]},\\
e^{-ik_2[\cdots]} &= e^{-ik_2[x\cos\alpha_2+y\sin\alpha_2-\vartheta_2]}.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Durch m_2 und s_2 ist die Amplitudenänderung bei Reflexion am ruhenden Spiegel (I, § 1) gegeben (siehe 8**).

Es ist noch zu beachten, daß

$$\left.\begin{aligned}
\cos\alpha_2 &= -\frac{(c^2+\mathfrak{q}_x^2)\cos\alpha-2c\mathfrak{q}_x}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha}; \quad \sin\alpha_2=\frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha}\sin\alpha,\\
\nu_2 &= \frac{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}\nu = \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\nu,\\
k_2 &= \frac{\nu_2}{c} = \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}k; \quad \vartheta_2=\frac{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}{c^2-\mathfrak{q}_x^2}\vartheta,\\
A_2 &= \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}.
\end{aligned}\right\} \tag{3*}$$

Der Gedankengang der folgenden Entwicklung entspricht nun genau demjenigen, der in (I, § 2) angegeben ist. Auch die Ausführungen von (I, § 3) gelten unverändert. Wir hatten dort das einfallende Strahlenbündel durch den vom Phasenfaktor $e^{i\nu t}$ befreiten Herzschen Vektor $\mathfrak{Z}$ mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y &= 0,\\
\mathfrak{Z}_z &= \frac{1}{k^2}\int \psi e^{-ik[x\cos\alpha+y\cos\beta+z\cos\lambda-f]}d\Omega,\\
\psi &= \psi(\cos\beta,\cos\gamma);\quad f=f(\cos\beta,\cos\gamma);\quad d\Omega=\frac{1}{\cos\alpha}d(\cos\beta)d(\cos\gamma)
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) H. Bateman, Phil. Mag. **18**, 890, 1909; siehe auch W. Pauli jr., Relativitätstheorie, Enc. d. math. Wiss. V, 19.

gegeben, aus dem sich $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nach den bekannten Formeln (I, 4) zu (I, 6) ergeben[1]). Die zur Richtung α, β, γ gehörige ebene Welle ließ sich im System x'', y'', z'', das mit x, y, z verbunden war durch:

	x''	y''	z''
x	1	0	0
y	0	$\frac{\cos\beta}{\sin\alpha}$	$-\frac{\cos\gamma}{\sin\alpha}$
z	0	$\frac{\cos\gamma}{\sin\alpha}$	$\frac{\cos\beta}{\sin\alpha}$

darstellen durch (I, 8):

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x''} &= -e^{ivt}\psi\cos\alpha\cos\gamma\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y''} &= +e^{ivt}\psi\frac{\cos^2\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha}e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z''} &= +e^{ivt}\psi\frac{\cos\beta}{\sin\alpha}e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x''} &= +e^{ivt}\psi\cos\beta\, e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y''} &= -e^{ivt}\psi\frac{\cos\alpha\cos\beta}{\sin\alpha}e^{-ik[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z''} &= +e^{ivt}\psi\frac{\cos\alpha\cos\gamma}{\sin\alpha}e^{-ik[\cdots]},\\
e^{-ik[\cdots]} &= e^{-ik[x''\cos\alpha+y''\sin\alpha-f]},\\
\psi &= \psi(\cos\beta,\cos\gamma);\quad f = f(\cos\beta,\cos\gamma).
\end{aligned}\right\}\tag{5}$$

Das System x'', y'', z'' entspricht demjenigen, das den Gleichungen (1) und (3) zugrunde lag. Wir können also auf (5) die Formeln (3) anwenden, um die zur Richtung α_2, β_2, γ_2 gehörige ebene Welle des reflektierten Strahlenbündels zu erhalten, die aus der zur Richtung α, β, γ gehörigen des einfallenden Bündels hervorgeht. Wir beachten noch, daß

$$\left.\begin{aligned}
\sin\alpha &= \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\,\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\sin\alpha_2 = A_2\sin\alpha_2,\\
\cos\alpha &= -\frac{(c^2+\mathfrak{q}_x^2)\cos\alpha_2-2c\,\mathfrak{q}_x}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\,\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2} = -B,\\
\cos\beta &= \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\,\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\cos\beta_2 = A_2\cos\beta_2,\\
\cos\gamma &= \frac{c^2-\mathfrak{q}_x^2}{c^2+\mathfrak{q}_x^2-2c\,\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\cos\gamma_2 = A_2\cos\gamma_2
\end{aligned}\right\}\tag{6}$$

[1]) Siehe auch J. Picht, Ann. d. Phys. **77**, 685, 1925.

ist, und erhalten sodann:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x''}^{(2)} &= + e^{i\nu_2 t} m_2 A_2 \psi_2 B \cos\gamma_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{y''}^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} m_2 A_2 \psi_2 B \frac{\cos\gamma_2}{\sin\alpha_2} \cos\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_{z''}^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} s_2 A_2 \psi_2 \frac{\cos\beta_2}{\sin\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{x''}^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} s_2 A_2 \psi_2 \cos\beta_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{y''}^{(2)} &= + e^{i\nu_2 t} s_2 A_2 \psi_2 \frac{\cos\beta_2}{\sin\alpha_2} \cos\alpha_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_{z''}^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} m_2 A_2 \psi_2 B \frac{\cos\gamma_2}{\sin\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
e^{-ik_2[\cdots]} &= e^{-ik_2[x''\cos\alpha_2 + y''\sin\alpha_2 - f_2]},\\
\psi_2 &= \psi_2(\cos\beta_2,\ \cos\gamma_2) = \psi(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2),\\
f_2 &= f_2(\cos\beta_2,\ \cos\gamma_2) = \frac{1}{A_2} f(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2).
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Wir haben nun diese Ausdrücke nach dem angegebenen Transformationschema wieder auf x, y, z zu transformieren. Dabei ist zu beachten, daß:

$$\frac{\cos\beta}{\sin\alpha} = \frac{\cos\beta_2}{\sin\alpha_2} \quad \text{und} \quad \frac{\cos\gamma}{\sin\alpha} = \frac{\cos\gamma_2}{\sin\alpha_2}.$$

Wir erhalten so:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x^{(2)} &= + e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 m_2 B \cos\gamma_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_y^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 (m_2 B\cos\alpha_2 - s_2) \frac{\cos\beta_2\cos\gamma_2}{\sin^2\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{E}_z^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 (m_2 B\cos\alpha_2\cos^2\gamma_2 + s_2\cos^2\beta_2) \frac{1}{\sin^2\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_x^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 s_2 \cos\beta_2 e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_y^{(2)} &= + e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 (m_2 B\cos^2\gamma_2 + s_2\cos\alpha_2\cos^2\beta_2) \frac{1}{\sin^2\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
\mathfrak{H}_z^{(2)} &= - e^{i\nu_2 t} A_2 \psi_2 (m_2 B - s_2\cos\alpha_2) \frac{\cos\beta_2\cos\gamma_2}{\sin^2\alpha_2} e^{-ik_2[\cdots]},\\
e^{-ik_2[\cdots]} &= e^{-ik_2[x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - f_2]}.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\psi_2 = \psi(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2); \quad f_2 = \frac{1}{A_2} f(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2);\\
&\nu_2 = A_2\nu;\ k_2 = \frac{\nu_2}{c} = A_2 k;\ B = \frac{(c^2 + \mathfrak{q}_x^2)\cos\alpha_2 - 2c\mathfrak{q}_x}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2};\\
&A_2 = \frac{c^2 - \mathfrak{q}_x^2}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}.
\end{aligned}\right\} \tag{8*}$$

Die Feldvektoren $\mathfrak{E}^{(2)}$ und $\mathfrak{H}^{(2)}$ für das gespiegelte Strahlenbündel, welches vor der Spiegelung durch (4) bzw. die daraus folgenden Gleichungen (I, 6) dargestellt war, ergeben sich aus (8) durch Integration nach $d\Omega = \frac{1}{\cos\alpha_2}\, d(\cos\beta_2)\, d(\cos\gamma_2)$, wobei die Integration — der endlichen Öffnung des Bündels entsprechend — in denjenigen Grenzen auszuführen ist, die aus den Integrationsgrenzen des gegebenen Bündels durch (6) folgen. Wir müssen indessen jetzt beachten, daß die Frequenz ν_2 $\left(\text{und demnach auch } k_2 = \frac{\nu_2}{c}\right)$ nicht — wie bei der Reflexion am ruhenden Spiegel — im ganzen Integrationsgebiet konstant ist, sondern eine Funktion der Integrationsvariablen ist. Daher können wir die Feldvektoren $\mathfrak{E}^{(2)}$ und $\mathfrak{H}^{(2)}$ nicht auf einen vom Phasenfaktor $e^{i\nu_2 t}$ befreiten Herzschen Vektor zurückführen, wohl aber auf den den Phasenfaktor $e^{i\nu_2 t}$ enthaltenden, mit $\mathfrak{E}^{(2)}$ und $\mathfrak{H}^{(2)}$ durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z}, \\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{c}\operatorname{rot}\dot{\mathfrak{Z}} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

verbundenen Herzschen Vektor $\mathfrak{Z}^{(2)}$ mit den Komponenten:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Z}_x^{(2)} &= 0, \\ \mathfrak{Z}_y^{(2)} &= \int \frac{1}{k_2^2} H^{(2)} \psi_2 e^{i\nu_2 t} e^{-ik_2[x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - f_2]}\, d\Omega, \\ \mathfrak{Z}_z^{(2)} &= \int \frac{1}{k_2^2} Z^{(2)} \psi_2 e^{i\nu_2 t} e^{-ik_2[x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - f_2]}\, d\Omega, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

worin:

$$\left.\begin{aligned} H^{(2)} &= -A_2(m_2 B - s_2\cos\alpha_2)\frac{\cos\beta_2\cos\gamma_2}{\sin^2\alpha_2\cos\alpha_2}, \\ Z^{(2)} &= -A_2(m_2 B\cos^2\gamma_2 + s_2\cos\alpha_2\cos^2\beta_2)\frac{1}{\sin^2\alpha_2\cos\alpha_2}. \end{aligned}\right\} \tag{10*}$$

Die hier und in (8) auftretenden, das Reflexionsvermögen der spiegelnden Fläche angebenden Größen m_2 und s_2, die zunächst durch (I, 3*) gegeben waren, können wir noch als Funktionen von α_2, d. h. als Funktionen der neuen für die gespiegelte Welle gültigen Integrationsvariablen ausdrücken. Wir haben nur zu beachten, daß der in (I, 3*) auftretende Winkel α nicht identisch ist mit unserem sich auf das feste Koordinatensystem beziehenden Winkel α, sondern den Einfallswinkel bezogen auf ein mit dem Spiegel bewegtes Koordinatensystem bezeichnet. Wir haben

demnach die in (I, 3*) auftretenden Winkelfunktionen $\cos\alpha$ und $\sin\alpha$ zu ersetzen durch:

$$-\frac{c\cos\alpha_2 - \mathfrak{q}_x}{c - \mathfrak{q}_x\cos\alpha_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c - \mathfrak{q}_x}{c - \mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\sin\alpha_2.$$

Wir erhalten so:

$$\left.\begin{aligned} m_2 &= \frac{N^2(\mathfrak{q}_x - c\cos\alpha_2) - \sqrt{N^2(c-\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2)^2 - (c-\mathfrak{q}_x)^2\sin^2\alpha_2}}{N^2(\mathfrak{q}_x - c\cos\alpha_2) + \sqrt{N^2(c-\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2)^2 - (c-\mathfrak{q}_x)^2\sin^2\alpha_2}} \\ s_2 &= \frac{\sqrt{N^2(c-\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2)^2 - (c-\mathfrak{q}_x)^2\sin^2\alpha_2} - (\mathfrak{q}_x - c\cos\alpha_2)}{\sqrt{N^2(c-\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2)^2 - (c-\mathfrak{q}_x)^2\sin^2\alpha_2} + (\mathfrak{q}_x - c\cos\alpha_2)} \end{aligned}\right\} \quad (8^{**})$$

Hierin ist N der Brechungsindex des Spiegelmaterials, wenn wir dieses als durchsichtig (Glas) annehmen, oder gleich $\sqrt{\varepsilon_1}$. (Für die einfallende Welle hatten wir hier $\varepsilon = 1$ angenommen.)

Wir betrachten die in (8) und (10) auftretende Exponentialfunktion etwas näher. Der Exponent lautet, wenn wir noch $k_2 = \frac{\nu_2}{c}$ setzen:

$$i\nu_2\left[t - \frac{x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - f_2}{c}\right]. \quad (11)$$

Es ist $\nu_2 = A_2\nu$, und für A_2 können wir statt des in (8*) angegebenen Wertes schreiben:

$$A_2 = \frac{c^2 - \mathfrak{q}_x^2}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\theta_2}\left\{1 + \frac{2c\mathfrak{q}_x(\cos\alpha_2 - \cos\theta_2)}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\right\} = \bar{A}_2\{\cdots\}. \quad (12)$$

Hierin bedeutet θ_2 den Winkel, den die Achse des reflektierten Strahlenbündels mit der Spiegelnormalen, d. h. der positiven Richtung der x-Achse, bildet. Setzen wir nun

$$\frac{c^2 - \mathfrak{q}_x^2}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\theta_2}\nu = \bar{A}_2\nu = \bar{\nu}_2, \quad (13)$$

so wird:

$$\nu_2 = \bar{\nu}_2\left\{1 + \frac{2c\mathfrak{q}_x(\cos\alpha_2 - \cos\theta_2)}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\right\}$$

und den durch (11) gegebenen Exponenten können wir in der Form schreiben:

$$i\bar{\nu}_2\left[t - \frac{x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - \bar{f}_2}{c}\right],$$

worin:

$$\bar{f}_2 = \frac{1}{\bar{A}_2}f(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2) + \frac{2c^2\mathfrak{q}_x(\cos\alpha_2 - \cos\theta_2)}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\left[t - \frac{x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2}{c}\right]. \quad (14)$$

Jetzt ist $\bar{\nu}_2$ (und demnach auch $\bar{k}_2$) unabhängig von den Integrationsvariablen, so daß wir statt (10) schreiben können:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{Z}_x^{(2)} &= 0,\\
\mathfrak{Z}_y^{(2)} &= \frac{1}{\bar{k}_2} e^{i\bar{\nu}_2 t}\int H^{(2)}\,\psi_2\,\delta k_2\, e^{-i\bar{k}_2[x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - \bar{f}_2]}\,d\Omega,\\
\mathfrak{Z}_z^{(2)} &= \frac{1}{\bar{k}_2} e^{i\bar{\nu}_2 t}\int Z^{(2)}\,\psi_2\,\delta k_2\, e^{-i\bar{k}_2[x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2 - \bar{f}_2]}\,d\Omega,\\
\delta k_2 &= \frac{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\theta_2}.
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Ist die Achse des einfallenden Strahlenbündels senkrecht zur Spiegelebene, so wird $\cos\theta_2 = -1$, und es wird:

$$\bar{\nu}_2 = \frac{c - \mathfrak{q}_x}{c + \mathfrak{q}_x}\nu, \quad (13^*)$$

$$\bar{f}_2 = \frac{c + \mathfrak{q}_x}{c - \mathfrak{q}_x} f(A_2\cos\beta_2,\ A_2\cos\gamma_2) + \frac{2c^2\mathfrak{q}_x(1+\cos\alpha_2)}{c^2 + \mathfrak{q}_x^2 - 2c\mathfrak{q}_x\cos\alpha_2}\left[t - \frac{x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2}{c}\right]. \quad (14^*)$$

Bemerkenswert ist, daß in $\bar{f}_2$ die Koordinaten des Aufpunktes auftreten. Physikalisch erklärlich ist dies insofern, als ja das zu einer bestimmten Zeit t im Aufpunkt (x, y, z) vorhandene Licht vom Spiegel reflektiert wurde, als sich dieser an einem für die verschiedenen Aufpunkte verschiedenen, also von x, y, z abhängigen Orte befand.

Wir betrachten noch den speziellen Fall, daß das einfallende Strahlenbündel eine vom Punkte $(-a, 0, 0)$ ausgehende Kugelwelle ist. Für diese war $f = -a\cos\alpha$. Beschränken wir uns auf Größen bis zur Ordnung $\mathfrak{q}_x/c$, so ergibt sich für $\bar{f}_2$:

$$\bar{f}_2 = \left[a + 2\mathfrak{q}_x t + 2\frac{\mathfrak{q}_x}{c}(a + 2\mathfrak{q}_x t - x)(1+\cos\alpha_2)\right]\cos\alpha_2 - 2\frac{\mathfrak{q}_x}{c}(1+\cos\alpha_2)(y\cos\beta_2 + z\cos\gamma_2) + 2\mathfrak{q}_x t - 2\frac{\mathfrak{q}_x}{c}a. \quad (16)$$

Hieraus ergeben sich die geometrisch-optischen Wellenflächen des reflektierten Strahlenbündels nach den in (I, § 6) angegebenen Formeln. Man erkennt, daß sie von denjenigen einer vom Punkte $(a + 2\mathfrak{q}_x t, 0, 0)$ ausgehenden Kugelwelle um Größen von der Ordnung $\mathfrak{q}_x/c$ abweichen. Ist die Öffnung des einfallenden Strahlenbündels gering, so daß wir Größen von der Ordnung $(\pi - \alpha_2)^3$ gegen 1 vernachlässigen dürfen, und ist andererseits die Bewegung des Spiegels so groß, daß wir $\mathfrak{q}_x/c$ noch

nicht gegen 1 vernachlässigen dürfen, wohl aber $(\mathfrak{q}_x/c)^2$, so können wir für $\bar{f}_2$ schreiben:

$$\bar{f}_2 = \left[a + 2\,\mathfrak{q}_x t - 2\,\frac{\mathfrak{q}_x}{c}(a + 2\,\mathfrak{q}_x t - x)\right]\cos\alpha_2 + 2\,\mathfrak{q}_x t - 4\,\frac{\mathfrak{q}_x}{c}(a + \mathfrak{q}_x t) + 2\,\frac{\mathfrak{q}_x}{c}x. \tag{16*}$$

Dies zeigt, daß die reflektierte Welle herzukommen scheint vom Punkte $\left(a + 2\,\mathfrak{q}_x t - 2\,\frac{\mathfrak{q}_x}{c}(a + 2\,\mathfrak{q}_x t - x),\ 0,\ 0\right)$.

Wir hatten oben in (10) gesehen, daß das reflektierte Strahlenbündel als Überlagerung verschieden gerichteter ebener Wellen dargestellt werden kann, deren Frequenzen im Gegensatz zur Reflexion am ruhenden Spiegel nicht identisch sind, sondern etwas voneinander abweichen. Um Aussagen über die geometrisch-optischen Wellenflächen des reflektierten Strahlenbündels zu machen, mußte eine der vorhandenen verschiedenen Frequenzen als Hauptfrequenz angesehen werden. In (12) wurde nun die Umformung des Frequenzfaktors A_2 so vorgenommen, daß als Hauptfrequenz diejenige angesehen wurde, die dem Achsenstrahl nach der Reflexion entspricht, eine Annahme, die — besonders bei schief einfallendem Strahlenbündel — der physikalischen Wirklichkeit bereits weitgehend entsprechen dürfte. Physikalisch einleuchtender indessen ist es, als Hauptfrequenz des reflektierten Bündels diejenige zu wählen, die dem Mittelwert aller auftretenden Frequenzen entspricht. Auch für diesen Fall läßt sich die entsprechende Umformung von A_2 leicht durchführen, führt aber bei beliebigem Öffnungsquerschnitt und beliebigem Einfallswinkel des Achsenstrahls zu sehr umständlichen Formeln. Etwas einfacher werden diese indessen unter der Voraussetzung, daß der Achsenstrahl des einfallenden Bündels den Spiegel senkrecht trifft, und daß der Neigungswinkel der Randstrahlen gegen die Achse des Bündels unabhängig ist vom Azimut. Wir können dann als Integrationsvariable ϑ_2 und φ_2 einführen, und haben zu integrieren über ϑ_2 von π bis $\dot{\vartheta}_2$ $(<\pi)$ und über φ_2 von 0 bis 2π. Für A_2 schreiben wir jetzt:

$$A_2 = \frac{c - \mathfrak{q}_x}{c + \mathfrak{q}_x}\,\frac{1}{1 - \delta}, \quad \text{wo } \delta = \frac{2\,c\,\mathfrak{q}_x}{(c + \mathfrak{q}_x)^2}(1 + \cos\vartheta_2). \tag{17}$$

Der Mittelwert $\bar{A}_2$ von A_2 wird dann, wie man leicht sieht:

$$\bar{A}_2 = \frac{c - \mathfrak{q}_x}{c + \mathfrak{q}_x}\log\left(\frac{1}{1 - \bar{\delta}}\right)^{1/\bar{\delta}} = -\frac{c - \mathfrak{q}_x}{c + \mathfrak{q}_x}\log\left(1 - \bar{\delta}\right)^{1/\bar{\delta}}, \tag{18}$$

$$\text{wo } \bar{\delta} = \frac{2\,c\,\mathfrak{q}_x}{(c + \mathfrak{q}_x)^2}(1 + \cos\dot{\vartheta}_2) \tag{18*}$$

und entsprechend die Hauptfrequenz:

$$\bar{\bar{\nu}}_2 = -\frac{c - q_x}{c + q_x} \log\left(1 - \bar{\delta}\right)^{1/\bar{\delta}} \nu. \tag{19}$$

Für die vom Punkte $(-a, 0, 0)$ ausgehende Kugelwelle ergibt sich jetzt nach der Reflexion der $\bar{\bar{f}}_2$-Wert:

$$\bar{\bar{f}}_2 = \left[a + 2\,q_x t + \frac{q_x}{c}\left(1 - \cos\hat{\vartheta}_2 + 2\cos\vartheta_2\right)(a + 2\,q_x t - x)\right]\cos\vartheta_2$$
$$- \frac{q_x}{c}\left(1 - \cos\hat{\vartheta}_2 + 2\cos\vartheta_2\right)(y\sin\vartheta_2\cos\varphi_2 + z\sin\vartheta_2\sin\varphi_2)$$
$$+ q_x\left(1 - \cos\hat{\vartheta}_2\right)t - 2\frac{q_x}{c}a - \frac{1}{3}\frac{q_x^2}{c}t\,(1 + \cos\hat{\vartheta}_2)^2. \tag{20}$$

Ein Vergleich mit dem oben gegebenen Werte von $\bar{f}_2$ zeigt, daß sich beide bei wenig geöffnetem Strahlenbündel nur unwesentlich unterscheiden. Setzen wir in $\bar{f}_2$ statt $\cos\hat{\vartheta}_2$ den Wert -1, nehmen also das einfallende und demnach auch das reflektierte Bündel als unendlich schmal an, so erhalten wir den Ausdruck für $\bar{\bar{f}}_2$.

Potsdam, im Oktober 1926.

Die Koppelung der Quantenvektoren bei Neon, Argon und einigen Spektren der Kohlenstoffgruppe.

Von S. Goudsmit und E. Back in Tübingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1926.)

Die von Goudsmit und Uhlenbeck entwickelte Vorstellung der verschiedenen Koppelungsmöglichkeiten im Atom wird auf einige Spektren angewandt, bei denen zwei Elektronen in Wechselwirkung treten. Eingehende Berücksichtigung der spektroskopischen Tatsachen und besonders der Zeemaneffektanalyse führt zu dem Ergebnis, daß nur für Silicium und die Grundterme des Neons und Argons das einfache Koppelungsschema von Russell und Saunders weitgehend gültig ist, in allen übrigen Fällen aber andere Koppelungsschemata anzuwenden sind, die in schrittweiser Annäherung von Neon und Silicium über Zinn zu Blei immer genauer erfüllt werden.

Die Spektren der Edelgase [1]) und der Kohlenstoffgruppe führen auf die Zusammensetzung der Quantenvektoren zweier äußerer Elektronen, die übrigen bilden eine abgeschlossene impulslose Konfiguration. Jedes Elektron trägt bekanntlich zwei solcher Vektoren, nämlich l, seinen Bahnimpuls, und s, das Impulsmoment seiner Eigenrotation. Bei den hier zu benutzenden Quantenvektoren ist $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ in Quanteneinheiten $\frac{h}{2\pi}$ für jedes Elektron. Für das zuerst gebundene äußere Elektron ist in der Kohlenstoffgruppe $l_1 = 1$, denn es befindet sich immer in einem P-Zustand, wenn wir die Möglichkeit der Anregung beider Elektronen hier außer Betracht lassen. Das zweite Elektron kann die Quantenwerte $l_2 = 0, 1, 2$ usw. haben, je nachdem es sich in einem S-, P- oder D-Zustand befindet [2]).

Wir wollen nun untersuchen, wie die vier Vektoren s_1, l_1 und s_2, l_2 miteinander gekoppelt sind. Bekanntlich ist es nach der Erfahrung meistens so, daß alle Vektoren s_i zu einer Resultante s und alle l_i zu einem l gekoppelt sind, s und l ergeben dann in ihrer Zusammensetzung den Totalimpuls j (Schema von Russell und Saunders). Symbolisch kann man diese Koppelung schreiben [3]):

$$\{(s_1 s_2)(l_1 l_2)\} = (s\,l) = j. \qquad \text{(A)}$$

[1]) Bekanntlich ist ein Edelgasion für die hier in Betracht kommenden Fragen zu ersetzen durch ein einzelnes Elektron in einer P-Bahn, wenn man von Vorzeichenfragen absieht.

[2]) Man erhält die Landéschen Werte der Quantenzahlen R, K, J, indem man zu den hier gebrauchten s, l, j überall $^1/_2$ addiert.

[3]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926.

Es kann aber auch vorkommen, daß die Koppelung des l_1 mit dem s_1 des ersten Elektrons durch die Hinzufügung des zweiten nicht durchbrochen wird. Für das erste Elektron bilden dann s_1 und l_1 eine Resultante j_1, als ob es nur allein vorhanden wäre. Wie sich dann die beiden Vektoren s_2 und l_2 des hinzugefügten zweiten Elektrons mit dem j_1 zusammensetzen, ist nicht von vornherein zu bestimmen. Wenn nämlich auch für das zweite Elektron die Koppelung zwischen seinem s_2 und l_2 erhalten bleibt, dann bilden s_2 und l_2 eine Resultante j_2, welche mit j_1 des ersten Elektrons den Totalimpuls j bildet nach dem Symbol [1]):

$$(s_1 l_1)(s_2 l_2) = (j_1 j_2) = j. \qquad \text{(B)}$$

Wenn aber die Koppelung zwischen s_2 und l_2 des zweiten Elektrons durchbrochen wird, so sind die Verhältnisse weniger einfach: welches der beiden folgenden Schemata (C) und (D) erfüllt ist, hängt dann davon ab, ob das s_2 oder das l_2 stärker mit dem ersten Elektron gekoppelt ist:

$$[\{(s_1 l_1) s_2\} l_2] = \{(j_1 s_2) l_2\} = j, \qquad \text{(C)}$$

$$[\{(s_1 l_1) l_2\} s_2] = \{(j_1 l_2) s_2\} = j. \qquad \text{(D)}$$

Bekanntlich geben für jede bestimmte Wahl der Quantenzahlen $s_1 l_1$ und $s_2 l_2$ alle Schemata dieselbe Anzahl von Zuständen mit denselben Quantenwerten [2]). Jedoch werden die einzelnen g-Werte im allgemeinen verschieden sein, und ebenso ist die relative Lage der Terme verschieden zu erwarten. Wir werden diese Schemata, (A), (B), (C), (D), jetzt auf die Spektra der Edelgase und der Kohlenstoffgruppe anwenden.

Die *S*-Terme. Sie sind dadurch bestimmt, daß das zweite Elektron in einem *s*-Zustand ist. Demnach ist $l_2 = 0$, während die übrigen Vektoren immer die Werte $l_1 = 1$, $s_1 = \frac{1}{2}$ und $s_2 = \frac{1}{2}$ haben. Wenden wir Schema (A) an:

$$\{(s_1 s_2)(l_1 l_2)\} = (s l) = j,$$

so ergibt sich, daß die Resultante von s_1 und s_2 die Werte $s = 1$ und $s = 0$ haben kann. Für die Resultante l ergibt sich nur ein Wert: $l = 1$, d. i. ein *P*-Zustand. Für den Totalimpuls j ergeben sich folgende Werte: die Kombination $s = 1$ mit $l = 1$ liefert drei Werte für den Totalimpuls, nämlich $j = 2$, 1 oder 0, die Kombination $s = 0$ mit $l = 0$ nur einen Wert: $j = 1$. Im ganzen finden wir also vier Zustände, welche in einen Triplett-*P*- und einen Singulett-*P*-Zustand auseinanderfallen.

---

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926.

[2]) l. c. und R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. **12**, 330, 1926.

Wie schon oben bemerkt, wird dieser Fall eintreten, wenn die Koppelung $(s_1 s_2)$ groß ist gegen $(s_1 l_1)$. Ein Maß für die Stärke der Koppelung $(s_1 s_2)$ ist der Abstand vom Tripletterm zum Singuletterm, denn dieser wird verursacht durch die Änderung der Neigung von s_2 zu s_1. Die Koppelung $(s_1 l_1)$ dagegen tritt in Erscheinung in der Größe des Funkendubletts oder im Russell-Saundersschen Schema auch in der Größe des Tripletts selbst; denn weil hier $l_2 = 0$ ist, rührt die Triplettgröße nur her von der Änderung der mittleren Neigung von l_1 zu s_1 [1]).

Die Wechselwirkungsenergie zwischen l_1 und s_1 ist:

$$C \cdot l_1 s_1 \cdot \overline{\cos (l_1 s_1)}.$$

Hierin ist C nach L. H. Thomas [2])

$$C = \frac{e^2 h^2}{4 \pi^2 m^2 c^2} \left(\overline{\frac{Z_{\text{eff}}}{r^3}}\right).$$

Nach Landé [3]) erhält man für diesen Mittelwert:

$$C = \frac{16 \pi^4 m e^8}{h^4 c^3} \cdot \frac{Z_a^2 \cdot Z_i^2}{n_a^3 l_1 (l_1 + \frac{1}{2}) (l_1 + 1)},$$

worin Z_a bzw. Z_i die effektiven Kernladungen im äußeren und inneren Teil der Bahn sind; n_a ist die sogenannte effektive Quantenzahl.

Für den mittleren Kosinus findet man leicht:

$$l_1 s_1 \overline{\cos (l_1 s_1)} = l_1 s_1 \cos (l_1 s) \cos (s s_1)$$
$$= \frac{\{j (j+1) - l_1 (l_1 + 1) - s (s+1)\} \{s (s+1) + s_1 (s_1 + 1) - s_2 (s_2 + 1)\}}{4 s (s+1)},$$

worin die sogenannten quantenmechanischen „Verschärfungen" schon angebracht sind. Um den Totaltriplettabstand zu bekommen [4]), setzt man die oben angegebenen Quantenzahlen ein und bildet die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen für $j = 2$ und $j = 0$. Es ergibt sich dann die Landésche Formel:

$$h \cdot \Delta \nu = C \cdot (l + \tfrac{1}{2}) = \frac{16 \pi^4 m e^8}{h^4 c^3} \cdot \frac{Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 l (l+1)}.$$

Für Silicium gilt nun in der Tat ungefähr dieses Schema [5]). Die s-Terme bilden hier wirklich ein Triplett und ein Singulett (Fig. 1). Die Triplettgröße ist $195 + 77 = 272$, der Abstand Singulett — Triplett beträgt 1037, ist also nur viermal größer. Die Triplettintervalle erfüllen dementsprechend das Intervallverhältnis 2 : 1 nur unvollkommen.

[1]) Die Wechselwirkungsenergie zwischen l_1 und s_2 darf man im allgemeinen vernachlässigen, weil diese mit einer niedrigeren Potenz der effektiven Kernladung im innersten Teil der Bahn proportional ist als die Energie zwischen l_1 und s_1.

[2]) Nature, 10. April 1926; Heisenberg und Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

[3]) ZS. f. Phys. **25**, 46, 1924.

[4]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Physica, Okt. 1926.

[5]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

Zeemaneffekte sind nicht beobachtet, man erwartet aber für diesen Fall nahezu die gewöhnlichen g-Werte, also für $^1P_1$: $g = 1$, für $^3P_2$: $g = \frac{3}{2}$, für $^3P_1$: $g = \frac{3}{2}$ und für $^3P_0$: $g = \frac{0}{0}$.

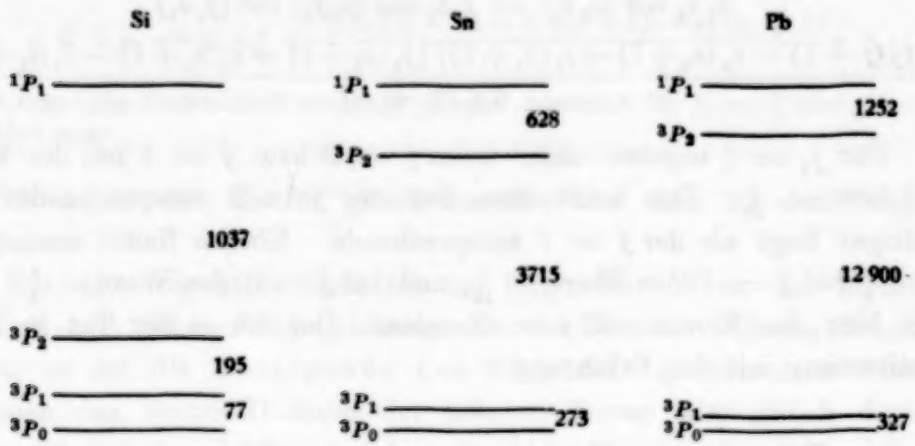


Fig. 1. Relative Lage der tiefsten S-Terme bei Silicium, Zinn und Blei.

Im Bleispektrum gilt das Schema (A) aber nicht. Das Funkendublett des Pb-Spektrums ist sehr groß zu erwarten, so daß wahrscheinlich die Anlagerung eines neuen Elektrons die Koppelung nicht immer durchbrechen kann. Welches der Schemata (B), (C) oder (D) man anzuwenden hat, läßt sich nicht voraussagen. Für die S-Terme, wo $l_2 = 0$ ist, liefern diese drei Schemata glücklicherweise alle dasselbe Ergebnis, denn man kann l_2 einfach fortlassen, und es folgt für alle drei Schemata:

$$\{(s_1 l_1)\, s_2\} = (j_1 s_2) = j.$$

Da j_1 die Werte $\frac{3}{2}$ und $\frac{1}{2}$ haben kann, ergeben sich, wie zu erwarten war, wieder vier Zustände, nämlich $j = 2$ und 1 für $j_1 = \frac{3}{2}$ und $j = 1$ und 0 für $j_1 = \frac{1}{2}$. Man erwartet, daß in erster Annäherung nur die Dublettaufspaltung [1]), herrührend von der Wechselwirkung $(s_1 l_1)$ des ersten Elektrons, in Erscheinung tritt, wobei dann jedes der beiden Dublettniveaus eine verhältnismäßig kleine Aufspaltung durch die Anlagerung von s_2 erfährt (Fig. 2). Weil $l_2 = 0$ ist, wird diese kleine Aufspaltung hier hauptsächlich von der Wechselwirkung zwischen s_2 und s_1 verursacht. Nun weiß man aus der Erfahrung bei den Erdalkalispektren, daß die Energie abnimmt, wenn der Winkel zwischen s_1 und s_2 abnimmt. Es liegen nämlich bei jenen Spektren die Tripletterme (d. i. s_1 und s_2 parallel gerichtet) im allgemeinen niedriger als die entsprechenden Einfach-

[1]) Bei dieser liegt bekanntlich das Niveau mit $j_1 = \frac{3}{2}$ oben.

terme (d. i. s_1 und s_2 entgegengesetzt gerichtet). Auch in diesem Falle lassen sich nun leicht die mittleren Winkel oder Kosinus zwischen s_2 und s_1 aus dem Vektormodell berechnen. Wir setzen wie gewöhnlich:

$$\overline{s_1 s_2 \cos(s_2 s_1)} = s_1 s_2 \cos(s_2 j_1) \cos(j_1 s_1)$$

$$= \frac{\{j(j+1) - s_2(s_2+1) - j_1(j_1+1)\}\{j_1(j_1+1) + s_1(s_1+1) - l_1(l_1+1)\}}{4 j_1 (j_1+1)}.$$

Für $j_1 = \frac{3}{2}$ ergeben sich, wenn $j = 2$ bzw. $j = 1$ ist, die Werte $+\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{5}{12}$. Das heißt also, daß der $j = 2$ entsprechende Term niedriger liegt als der $j = 1$ entsprechende. Ebenso findet man, wenn $j_1 = \frac{1}{2}$ bei $j = 1$ den Wert $-\frac{1}{12}$, und bei $j = 0$ den Wert $+\frac{1}{4}$. Also liegt hier das Niveau mit $j = 0$ unten. Das ist in der Tat in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

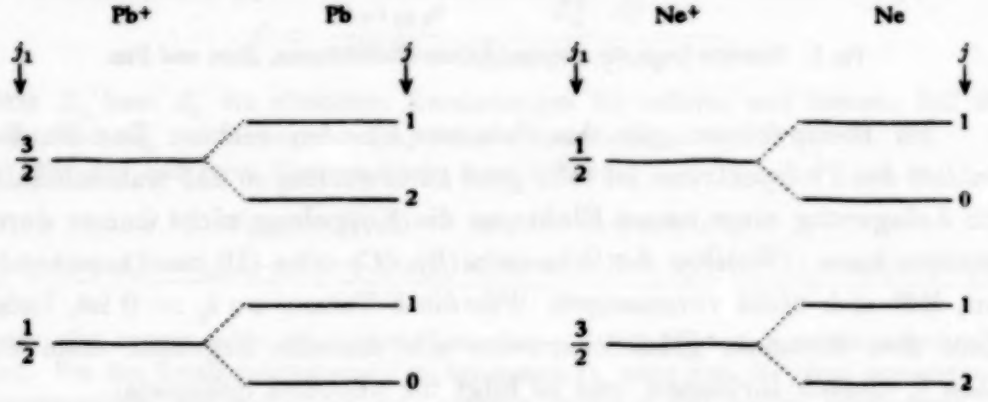


Fig. 2. Relative Lage der tiefsten S-Terme bei Blei und der höheren S-Terme bei Neon.

Ein ähnlicher Fall liegt vor bei den höheren S-Termen des Neons. Jedoch rührt das P-Dublett des Neonions nicht von einem einzelnen Elektron her, sondern von einer unvollständigen Elektronenschale; daher liegt das Funkendublett verkehrt, das Niveau mit $j_1 = \frac{3}{2}$ liegt unten (Fig. 2). Im übrigen sind die Aufspaltungen dieses Dublettniveaus durch die Hinzufügung des S-Elektrons genau so, wie im soeben behandelten Bleispektrum.

Die niedrigen S-Terme des Neons sind dagegen dem Schema (A) näher, nur liegen hier, wie zu erwarten, die Tripletterme gleichfalls in umgekehrter Reihenfolge im Vergleich mit Silicium, während die relative Lage von Singulett zu Triplett wieder die gleiche ist.

Ebenso wie oben die Größe des S-Tripletts aus dem Schema (A) berechnet wurde, kann man den Abstand der beiden Dubletts in den

Schemata (B), (C) oder (D) berechnen. Dieser Abstand ist ja wieder der Energieunterschied zwischen den möglichen Orientierungen von s_1 zu l_1.

Hierfür ist zunächst in den Schemata (B), (C) und (D) der Kosinus zwischen l_1 und s_1 zu bestimmen. Man findet für die Wechselwirkungsenergie:

$$C \cdot l_1 s_1 \cos(l_1 s_1) = C \frac{j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - s_1(s_1+1)}{2}.$$

Bildet man den Unterschied zwischen diesem Ausdruck für $j_1 = \frac{3}{2}$ und $j_1 = \frac{1}{2}$, so findet man:

$$h \cdot \Delta\nu = C(l + \tfrac{1}{2}).$$

Es ergibt sich hierfür genau dasselbe wie oben für den Triplettabstand.

Für diese Spektren bedeutet das folgendes: Wenn die niedrigen S-Terme zum Schema (A) gehören, also ein Triplett und ein Singulett bilden, so ist die Totalgröße des Tripletts gleich dem Abstand zwischen den beiden Dubletts der höheren Terme oder gleich dem sogenannten Abstand der beiden Seriengrenzen dieses Spektrums. Diese Regel kann natürlich nur mit derselben Annäherung gelten, wie z. B. die Landésche Intervallregel.

In der Tat hat K. W. Meissner[1]) dies bei den Spektren von Neon und Argon bemerkt. Für Neon ist das S-Triplett 777 cm^{-1}, die Seriengrenzendifferenz 780 cm^{-1}, bei Argon sind diese Zahlen 1410 cm^{-1} bzw. 1423 cm^{-1}. Dies stimmt genauer, als man erwarten durfte, denn die Tripletts in diesen Spektren gehören sicher nicht vollständig dem Schema (A) an, wie man aus den Abweichungen des Intervallgesetzes und der g-Werte bei Neon erkennt.

Mit großer Sicherheit können wir aber jetzt vorhersagen, daß für Silicium die Differenz der Seriengrenzen 272 cm^{-1} betragen wird, weil dies die Größe des ersten S-Tripletts ist.

Man kann nunmehr nach früher schon veröffentlichten Formeln[2]) für die Schemata (B), (C) und (D) auch die g-Werte berechnen. Das ist hier um so einfacher, weil wegen $l_2 = 0$ alle drei dasselbe ergeben, nämlich:

$$g(j) = \frac{j(j+1) + j_1(j_1+1) - s(s+1)}{2j(j+1)} \cdot g(j_1) + \frac{j(j+1) - j_1(j_1+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \cdot 2,$$

worin $g(j_1)$ der g-Wert des entsprechenden Funkendubletts ist, also

$$g(\tfrac{3}{2}) = \tfrac{4}{5} \quad \text{und} \quad g(\tfrac{1}{2}) = \tfrac{2}{3}.$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 172, 1926.

[2]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926.

Hieraus ergeben sich folgende Werte:

$$\text{Für } j_1 = \tfrac{3}{2} \text{ folgt } \begin{cases} g(2) = \tfrac{8}{3}, \\ g(1) = \tfrac{7}{6}. \end{cases}$$

$$\text{Für } j_1 = \tfrac{1}{2} \text{ folgt } \begin{cases} g(1) = \tfrac{4}{3}, \\ g(0) = \tfrac{0}{0}. \end{cases}$$

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der g-Werte, und zwar stehen in der ersten Spalte die nach Schema (A), in der letzten Spalte die nach Schema (B), (C) und (D) (wegen $l_2 = 0$ unter sich übereinstimmenden) berechneten g-Werte. Dazwischen folgen die beobachteten g-Werte von Neon [1]) (Grundterme), von Zinn [2]) und von Blei [3]).

Tabelle 1. Berechnete und beobachtete g-Werte der S-Terme.

j	Schema (A)	Ne	Sn	Pb	Schema (B), (C), (D)
1	1,00	1,03	1,125	1,150	1,17
2	1,50	1,50	1,500	1,501	1,50
1	1,50	1,46	1,375	1,350	1,33
0	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$

In vollkommener Übereinstimmung mit dem, was wir schon aus der relativen Lage der Terme erschließen konnten, zeigt sich hier auch bei den g-Werten, daß die tiefen Neon-S-Terme noch gut dem Schema (A) folgen, während dieselben Terme bei Blei fast vollkommen sich den anderen Schemata (B), (C) und (D), anschließen. Zinn bildet gerade ein Zwischenglied, das aber näher bei Blei steht als bei Neon.

Leider sind von Silicium und Germanium noch keine Zeemaneffekte bekannt. Nach der Lage der Terme bei Silicium erwartet man, daß hier die g-Werte kaum von denen des Schemas (A) abweichen werden.

Die D-Terme. Aus der Lage der D-Terme bei Blei sieht man deutlich, daß hier die Schemata (B), (C) oder (D) in Betracht kommen. Die 12 D-Terme fallen bekanntlich in zwei Gruppen auseinander, die niedrigste Gruppe von vier Termen gehört zum Zustand des Ions mit $j_1 = \frac{1}{2}$, die übrigen acht Terme zum Zustand mit $j_1 = \frac{3}{2}$. Diese letzte Gruppe liegt zu hoch und ist deshalb noch nicht bekannt, die unteren vier D-Terme dagegen wohl.

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.

[2]) Im Druck (B.).

[3]) E. Back, ZS. f. Phys. **37**, 193, 1926. Vergleiche insbesondere die l. c. S. 205, Anm. 1 mitgeteilte Deutung der Terme 10383 und 11635 als s-Terme durch Gieseler und Grotrian. Dieser Auffassung wird hier beigetreten.

Bei den D-Termen kommt indessen nicht der glückliche Umstand zu Hilfe, daß $l_2 = 0$ ist, sondern jetzt ist $l_2 = 2$, und die drei Schemata (B), (C), (D) liefern verschiedene Ergebnisse. Außer der Tatsache, daß die D-Terme, wie oben angegeben, in zwei Gruppen zerfallen, kann man über die relative Lage der D-Terme nichts Sicheres voraussagen.

Die beobachteten und die nach den vier Schemata berechneten g-Werte sind für die vier bekannten D-Terme in Tabelle 2 zusammengestellt. Unsicher ist hierbei, wie die g-Werte der beiden Terme mit $j = 2$ einander zuzuordnen sind.

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete g-Werte der D-Terme.

j	Schema (A) [1]	Sn	Pb	Schema (B)	Schema (C)	Schema (D)
3	$^3F_3$ 1,08	1,167	1,116	1,11	1,11	1,11
1	$^3D_1$ 0,50	0,64	0,86	0,83	0,83	0,83
2	$^3F_2$ 0,67	1,13	1,25	1,29	1,06	1,30
2	$^3D_2$ 1,17	0,86	0,80	0,77	1,00	0,76

Man sieht aus der Tabelle, daß die Bleiterme schon sehr nahe bei den Schemata (B) bzw. (D) sind, Zinn nimmt auch hier eine mittlere Stellung zwischen Schema (A) und (B), (D) ein.

Die P-Terme. Schon aus der Lage der P-Terme erkennt man, daß diese auch bei Blei noch nicht sehr weit vom Schema (A) entfernt sind. Bei Zinn ist die Aufteilung in Singulett und Triplett noch klar vorhanden.

Tabelle 3 gibt wieder eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten g-Werte. Hierbei tritt eine zweifache Schwierigkeit auf: einmal ist ungewiß, wie man die beiden Terme mit $j = 2$ aus Schema (B), (C) und (D) den Termen $^1D_2$ und $^3P_2$ aus Schema (A) zuzuordnen hat. Nach den g-Werten zu urteilen, ist die in der Tabelle gegebene Anordnung die wahrscheinlichste. Weiterhin ist unsicher, welcher der beiden Bleiterme mit $j = 2$ gerade als $^1D_2$ und welcher als $^3P_2$ aufzufassen ist.

Der Vergleich mit den g-Werten des Neons hat hier keinen Sinn, weil bei Neon alle zehn P-Terme vorhanden sind, während bei den Grundtermen der Kohlenstoffgruppe nur fünf auftreten. Die höheren Serienglieder, welche sämtliche zehn P-Terme aufweisen müssen, sind noch nicht bekannt.

[1] Zuordnung nach F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete g-Werte der P-Terme.

j	Schema (A)	Sn	Pb	Schema (B)	Schema (C)	Schema (D)	j_1
1	$^3P_1$ 1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1
2	$^3P_2$ 1,50	1,45	1,233	1,17	1,08	1,07	2
	$^1D_2$ 1,00	1,05	1,267	1,33	1,42	1,43	

Durch ein Stipendium des International Education Board ist dem einen von uns (G.) der Aufenthalt in Tübingen ermöglicht worden, wofür er auch an dieser Stelle seinen Dank angelegentlichst zum Ausdruck bringen möchte.

Tübingen, Physikalisches Institut, Oktober 1926.

Über die Gitterenergie und die Ablösearbeit von Elektronen bei Calcium.

Von **J. J. Weigle** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 27. September 1926.)

Berechnung der Gitterenergie und der Austrittsarbeit der Elektronen für Calcium aus der Annahme eines bestimmten Elektronengitters. Zusammenfassung am Ende.

Einleitung. Die Annahme von Elektronengittern wurde in letzter Zeit von verschiedenen Autoren diskutiert [1]), sowohl vom Standpunkt der Theorie der Leitfähigkeit als auch der Theorie der Elektronenemission (siehe Roy). Trotz einiger gemachter Einwände [2]), welche sich im übrigen durch die allgemeinere Annahme eines „dynamischen Elektronengitters" beseitigen lassen [3]), scheint diese Vorstellung doch in manchen Fällen als bequeme Arbeitshypothese gute Dienste zu leisten.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einige Anwendungen der Hypothese vom Elektronengitter auf Calcium zu machen. Speziell soll die Gitterenergie des Calciums daraus berechnet und mit der aus thermodynamischen Betrachtungen gefundenen verglichen werden. Zweitens soll die Arbeit berechnet werden, welche nötig ist, um die Elektronen aus dem Metallinnern ins Unendliche zu entfernen, und diese Arbeit soll mit der aus den Messungen an den Thermionenströmen bekannten Austrittsarbeit verglichen werden. Leider ist letzterer Vergleich nicht allzu überzeugend, und zwar aus folgendem Grunde: es wird, strenggenommen, bei den Messungen an Thermionenströmen nicht die Ablösearbeit (in obigem Sinne) bestimmt, sondern eine viel kompliziertere thermodynamische Größe, in welcher, nach W. Schottky [4]), eine an der Metalloberfläche vorhandene Doppelschicht einen wichtigen Beitrag ausmachen soll. Sieht man aber sogar von dem Vorhandensein dieser Doppelschicht ab, so bleibt noch zu berücksichtigen, daß zur Abtrennung eines Elektrons von der Oberfläche eine geringere Arbeit nötig ist, als zur Abtrennung eines tief im Metall sitzenden Elektrons. Und die nötige Arbeit wird obendrein davon abhängen, welche Kristallfläche wir betrachten. Weiter unten werden wir nun diesen Umstand zu berück-

---

[1]) F. Haber, Berl. Ber. 1919, S. 506, 990. J. J. Thomson, Phil. Mag. **43**, 721, 1922; **44**, 658, 1922. S. C. Roy, ebenda **47**, 561, 1924; **49**, 250, 1925.

[2]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

[3]) F. Haber, l. c. S. 1001.

[4]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925.

sichtigen versuchen, verzichten aber mangels jeder Anhaltspunkte auf die Diskussion der Möglichkeit einer Doppelschicht.

Ein allgemeiner Mangel aller solcher Überlegungen ist der, daß wir noch besondere Annahmen über die geometrische Konfiguration des Elektronengitters machen müssen, da uns jeder experimentelle Anhaltspunkt dazu fehlt.

Voraussetzungen. Wir nehmen an, daß die Struktur des metallischen Calciums geometrisch analog derjenigen eines Calciumhalogenids ist. Ersetzt man die Halogenionen im letzteren durch Elektronen, so entsteht bis auf die Abmessungen das Ionen-Elektronengitter des Calciums. Solch eine Annahme ist nicht allgemein für alle Metalle möglich, da z. B. Alkalimetalle anders kristallisieren als deren Halogensalze. Die Erdalkalien kristallisieren indessen in derselben Form wie deren Halogenide, was unsere Hypothese stützt.

Gitterenergie des Calciums. Calcium kristallisiert in flächenzentrierten kubischen Gittern [1]), in gleicher Form [2]) kristallisiert auch CaF_2. Die Ca^{++}-Ionen sind an den Ecken und in den Mitten der Seiten eines Elementarkubus angeordnet, die F^--Ionen, statt der jetzt die Elektronen zu betrachten sind, sind an jeder Diagonale um ein Viertel von deren Länge von den Ecken entfernt angeordnet zu denken.

Die Gitterenergie eines solchen Gitters ist pro Mol, nach M. Born [3]), durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$U = \frac{N}{z}\left(\frac{\alpha e^2}{\delta} - \frac{\beta}{\delta^n}\right). \tag{1}$$

Dabei ist N die Avogadrosche Konstante, e die Elektronenladung, z die Anzahl der Atome in der Zelle, δ die Seite des Elementarkubus, α der Absolutwert der elektrostatischen Energie pro Zelle, reduziert auf $e = 1$, $\delta = 1$. Das zweite Glied rührt von den Abstoßungskräften her. (1) kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$U = \left(1 - \frac{1}{n}\right) N \frac{\alpha}{z} \frac{e^2}{\delta}, \tag{2}$$

und n kann dabei aus der kubischen Kompressibilität k durch

$$n = 1 + \frac{q}{\alpha e^2} \frac{\delta^4}{z}$$

berechnet werden.

---

[1]) A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 42, 1921.
[2]) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 468, 1914.
[3]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 745.

Für Calcium[1]) ist $k = 5{,}70 \cdot 10^{-12}$, woraus sich $n = 2{,}4$ ergibt, ein Wert, welcher viel kleiner ist als bei heteropolaren Salzen.

Der Wert von α ist für den betrachteten Gittertypus gleich[2]) 7,33. Für δ nehmen wir den Wert $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ cm an[3]).

Dann ergibt sich

$$U = 404 \text{ kcal/Mol.}$$

Nun kann aber U auch in folgender Weise thermodynamisch berechnet werden. Man verdampfe das Metall beim absoluten Nullpunkt und ionisiere dann den Dampf. Es gilt offenbar

$$S + J = U,$$

wo S die Verdampfungswärme und J die Ionisationsarbeit bedeutet. Für Calcium[4]) ist $S = 38{,}4$ kcal/Mol und $J = J_1 + J_2 = 417$ kcal/Mol[5]), wo J_1 und J_2 die Ionisationsarbeiten bzw. des Ca und Ca^+ bedeuten. Dies ergibt $U = 455$ kcal/Mol, was mit oben gefundenem Werte ziemlich gut übereinstimmt.

Ablösearbeit eines Elektrons. Wir berechnen nun die potentielle Energie eines Elektrons im Metallinnern. Dies führen wir durch im Anschluß an eine Arbeit von Landé[6]), in welcher er die Konstante α für CaF_2 berechnet.

Zuerst berechnen wir das Potential φ_P einer Diagonallinie des Kubus auf ein Elektron derselben. Wählt man als Längeneinheit $^1/_4$ der Diagonallänge und als Ladungseinheit die Elektronenladung, so ist

$$\varphi_P = -1{,}386 \text{ P. E. (Potential-Einheiten).}$$

Man berechne ferner das Potential einer anderen Diagonale in derselben Ebene auf das betrachtete Elektron. Summiert man über alle anderen Diagonalen der Ebene, so hat man

$$\varphi_L = -0{,}145 \text{ P. E.}$$

Endlich berechne man das Potential aller anderen Ebenen, welche zur betrachteten parallel sind. Dies ergibt

$$\varphi_E = -0{,}228 \text{ P. E.}$$

---

[1]) T. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1643, 1915.
[2]) M. Born, l. c. S. 747.
[3]) A. W. Hull, l. c.
[4]) O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **138**, 29, 1924.
[5]) Payne, Proc. Nat. Acad. **10**, 322, 1924.
[6]) A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 217, 1918; E. Bormann, ZS. f. Phys. **1**, 55, 1920.

Die Summe dieser Ausdrücke ist gleich

$$\varphi' = \varphi_P + \varphi_L + \varphi_E = -1{,}76 \text{ P. E.},$$

oder in Volt

$$\varphi' = 7{,}45 \text{ Volt}.$$

Berücksichtigt man jetzt noch die Abstoßungskräfte, so hat man für die endgültige gesuchte Arbeit in Analogie zu (2)

$$\varphi = \left(1 - \frac{1}{n}\right) 7{,}45 = 4{,}35 \text{ Volt}.$$

Die Größe $\varphi \cdot e$ stellt die Arbeit dar, welche zu leisten ist, um ein Elektron aus dem Metallinnern ins Unendliche zu entfernen. Diese kann jedoch nicht direkt mit der gemessenen Ablösearbeit verglichen werden. Denn zur Abtrennung eines Elektrons von der Oberfläche ist eine kleine Arbeit erforderlich. Die potentielle Energie eines Elektrons, welches an der Oberfläche eines Kristalls liegt, läßt sich berechnen, indem man das Potential eines Halbgitters zu demjenigen der Netzebene, in welcher das Elektron sich befindet, addiert. Die so gewonnene Ablösearbeit wird allgemein von der Art der Kristallfläche abhängen, auf welcher sich das betrachtete Elektron befindet.

Bei den tatsächlichen Experimenten haben wir es aber mit einem Konglomerat von Mikrokristallen zu tun, bei welchen alle möglichen Flächen vorkommen. Man würde also geneigt sein, die gemessene Abtrennungsarbeit mit derjenigen zu vergleichen, welche sich ergibt, wenn man den Mittelwert für alle möglichen Kristallflächen berechnet. Es ist leicht einzusehen, daß dieser Mittelwert gleich $\frac{1}{2}\varphi$ ist. Betrachten wir in der Tat im Kristallinnern eines unendlichen Gitters eine unendliche Ebene, welche durch ein gegebenes Elektron hindurchgeht. Das Elektron sei als Ursprung eines Polarkoordinatensystems gewählt. Die Lage der Ebene ist dann durch die Polarkoordinaten eines Punktes auf der Normale zu dieser Ebene charakterisiert. Liegt dieser Punkt im Abstand Eins vom Ursprung, so ist die Lage der Ebene durch ψ und Θ bestimmt. Die potentielle Energie des Elektrons in bezug auf eines der Halbgitter ist also eine Funktion von ψ und Θ. Dabei sind natürlich sämtliche Ionen und Elektronen, welche in der Ebene selbst liegen, zu einem der Halbgitter gehörend mitzurechnen (Halbgitter I). Die potentielle Energie des Elektrons in bezug auf dieses Halbgitter (I) sei $\xi(\Theta, \psi)$, diejenige in bezug auf das andere (II) ist also

$$\varphi - \xi(\Theta, \psi).$$

Es handelt sich nun um die Berechnung des Durchschnittswertes von $\xi(\Theta, \psi)$ für alle möglichen Orientierungen der Ebene. Dieser Durchschnittswert ist gleich

$$F = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \xi(\Theta, \psi) \sin\Theta \, d\Theta \, d\psi.$$

Andererseits ist aber

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \xi(\Theta, \psi) \sin\Theta \, d\Theta \, d\psi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [\varphi - \xi(\Theta, \psi)] \sin\Theta \, d\Theta \, d\psi,$$

weil bei der Veränderung von Θ um π, und von ψ um $\pi/2$ die Halbgitter (I) und (II) ihre Rolle vertauschen. Es folgt also

$$\frac{2}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \xi(\Theta, \psi) \sin\Theta \, d\Theta \, d\psi = \varphi$$

oder

$$F = \frac{\varphi}{2}.$$

Dieses Resultat bleibt ganz unabhängig von der Vorstellung über die geometrische Art der Anordnung der Elektronen im Gitter bestehen.

Aus dem von uns errechneten Werte von φ ergibt sich

$$F = 2{,}17 \text{ Volt}.$$

Die aus Thermionenströmen errechnete Austrittsarbeit für Calcium ist nach S. Dushman[1]) gleich 2,24 Volt, nach Spanner[2]) 2,42 Volt, was mit dem von uns gefundenem Werte für F gut übereinstimmt.

Es bleibe dahingestellt, in welchem Maße derartige Überlegungen davon abhängen, was für eine Vorstellung wir uns von den Elektronen in Metallen machen. Die Tatsache, daß sowohl die Vorstellung von Elektronengittern als auch die von ungeordneten Elektronenbewegungen zu denselben Resultaten für die Kompressibilität führt[3]), legt die Vermutung nahe, daß bei der heutigen ungenauen Kenntnis des Metallinnern die Verschiedenheit der Vorstellungen keinen wesentlich Einfluß auf die Ergebnisse haben kann. Nur eine ganz streng in allen Einzelheiten durchgeführte Rechnung konnte bei verschiedenen Vorstellungen zu soweit verschiedenen numerischen Resultaten führen, daß eine experimentelle Entscheidung möglich wird. Insofern dies nicht der Fall ist,

[1]) Phys. Rev. **21**, 623, 1923.
[2]) Ann. d. Phys. **75**, 609, 1924.
[3]) J. Frenkel, l. c. S. 240.

bleiben alle möglichen Vorstellungen nur Arbeitshypothesen. Als solche ist die Annahme von Elektronengittern den anderen dadurch vielleicht überlegen, daß sie von einem schärferen und mehr bestimmten Bilde ausgeht.

Zusammenfassung.

1. Aus der Annahme, daß die Elektronen im metallischen Calcium auf einem Gitter angeordnet sind, welches analog dem F^--Ionengitter im CaF_2 aufgebaut ist, wird die Gitterenergie des Calciums berechnet. Dies stimmt ziemlich gut mit der aus Sublimationswärme und Ionisierungsspannung berechneten überein.

2. Es wird die Arbeit des Austritts der Elektronen bei Calcium berechnet und in Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen gefunden.

3. Es wird allgemein die Frage nach der Reichweite bestimmter Annahmen über das Metallinnere diskutiert.

Zum Schluß möchte ich Herrn N. Raschevsky für die Übersetzung und Diskussion des Manuskripts herzlich danken.

Februar 1926. Department of Physics, University of Pittsburgh. Pittsburgh, Pa.

Zur Theorie des Kathodendunkelraumes.

(Zu einer gleichlautenden Bemerkung von R. Seeliger.)

Von A. Güntherschulze in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1926.)

Vor kurzem wies Herr Seeliger in dieser Zeitschrift[1]) darauf hin, daß über die Entstehung des Kathodendunkelraumes zwei grundsätzlich verschiedene Theorien, die Feldtheorie und die Anregungstheorie, beständen. Nach der Feldtheorie rührt ein Teil der Lichtemission der Glimmentladung von Wiedervereinigungen zwischen Elektronen und positiven Ionen her. Die Anregungstheorie nimmt an, das Leuchten sei lediglich durch Elektronenstoß hervorgerufen. Die Wiedervereinigung spiele keine merkliche Rolle.

Weiter führt Herr Seeliger einen Versuch von Wehnelt und Jachan an, wonach der Kathodenfall durch künstliche Auslösung von Elektronen aus der Kathodenoberfläche beliebig klein gemacht werden kann, wobei gleichzeitig die Dicke des Fallraumes beliebig klein wird und die Schärfe des Glimmsaumes bestehen bleibt. Herr Seeliger meint, durch diesen Versuch komme die Anregungstheorie in die größten Schwierigkeiten.

Da ich eine Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung zu geben versucht habe[2]), die wohl als Anregungstheorie anzusehen ist, möchte ich kurz zu den Ausführungen des Herrn Seeliger Stellung nehmen.

Zunächst vermag ich nicht zuzugeben, daß das Wiedervereinigungsleuchten der sogenannten Feldtheorie ebensogut mit der Erfahrung vereinbar ist, wie die Anregungstheorie. Wenn die Wiedervereinigung bei Glimmentladungen überhaupt eine Rolle spielt, so sollte sie am größten sein, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen und Ionen in der Gasentladung, also der Weglängengradient, am kleinsten ist.

Nun lassen sich, wie ich gezeigt habe[3]), durch Entfernung der störenden Gefäßwände aus der Entladungsstrecke ganz erstaunlich geringe Weglängengradienten von 0,05 Volt in Edelgasen bis 0,1 Volt in H_2 und N_2 herstellen. Diese Gradienten sind beträchtlich kleiner, als sie allgemein im negativen Glimmlicht angenommen werden.

---

[1]) ZS. f. Phys. **39**, 601, 1926.
[2]) Ebenda **33**, 810, 1925.
[3]) Ebenda **22**, 70, 1924.

Gleichzeitig ist die Entladung, die in Glasröhren bei viel größeren Gradienten hell leuchtet, vollkommen lichtlos.

Bei Wasserstoff erhält man sogar bei 30 mm Druck und 200 mm Elektrodenabstand (größere Abstände habe ich nicht untersucht) bei hinreichender Entfernung der Gefäßwände einen vollständig lichtlosen „Glimm"strom von 50 bis 100 mA, eine Erscheinung, die bei der Vorführung immer wieder verblüfft. Sie ist wohl der schlagendste Beweis dafür, daß es ein irgend wirkliches Wiedervereinigungsleuchten bei der Glimmentladung nicht gibt. Die zum Anregungsleuchten erforderliche Geschwindigkeit erreichen die Elektronen infolge des kleinen Gradienten in diesem Falle nicht. Das Fehlen des Wiedervereinigungsleuchtens ist also keine theoretische Annahme, sondern eine experimentelle Tatsache.

Zweitens scheint mir der Versuch von Wehnelt und Jachan der von mir entwickelten Theorie keinerlei Schwierigkeiten zu bereiten. Diese Theorie geht davon aus, daß die durch Kationenstoß von der Kathode abgelösten Primärelektronen im Fallraum durch Stoß neue Elektronen bilden, die ihrerseits wieder Elektronen erzeugen usf. Die Zahl der Elektronen nimmt nach dem Glimmlicht hin beschleunigt zu, ihre mittlere Geschwindigkeit ab. Aus den Stoßgesetzen und der Stoßausbeutefunktion folgt eine besonders starke Elektronenanhäufung dicht vor dem Glimmsaum. Diese Elektronenschar trifft im Glimmsaum gerade mit der zur Anregung erforderlichen geringen Geschwindigkeit ein und erzeugt die scharfe Kante (wie ich a. a. O. näher ausgeführt habe). Der Vorgang ist der Bildung der Schichtkanten bei der geschichteten Entladung sehr ähnlich.

Da die Anregungsfunktion bei vielen Linien oberhalb der Anregungsspannung sehr schnell wieder abnimmt, tragen die schnelleren Elektronen zur Anregung kaum bei. Deshalb ist es im Fallraum relativ dunkel. Der größte Teil seines Lichtes stammt von den in ihm gebildeten Sekundärelektronen, die mit den Gasmolekülen zusammenstoßen, ehe sie größere Geschwindigkeiten erreicht haben, so daß sie anzuregen vermögen.

Nun sei als konkretes Beispiel angenommen, daß bei einem Kathodenfall von V Volt und einer Fallraumdicke d (Fig. 1) von der Kathode $1 \cdot 10^x$ Primärelektronen abgelöst würden, die sich im Abstand a von der Kathode auf $2 \cdot 10^x$ durch Bildung von Sekundärelektronen vermehrt hätten.

Wird dann nach Wehnelt und Jachan durch künstliche Elektronenablösung die Zahl der von der Kathode ausgehenden Primärelektronen auf $2 \cdot 10^x$ gebracht, so wird die Zone a für die Entladung in erster Annäherung überflüssig. Die Kathode rückt also (relativ zum

Glimmsaum) in die Ebene AB vor, die Fallraumdicke nimmt auf $d - a$, der Kathodenfall auf v Volt ab. Rechts von AB ändert sich in erster Annäherung nichts. Der Glimmlichtsaum bleibt so scharf wie er war.

In zweiter Annäherung fehlen allerdings rechts von AB jetzt die schnellen Primärelektronen der Voltgeschwindigkeit V, die vorher vorhanden waren. Ihr Fehlen hat zur Folge, daß die Kathode, um die fehlende Ionisationswirkung dieser Elektronen zu kompensieren, nicht ganz bis AB rückt und V nicht ganz bis auf v abnimmt. Auf die Schärfe des Glimmsaumes hat das aber auch in zweiter Annäherung keinen Einfluß, da diese schnellen Elektronen doch nicht zum Anregungsleuchten beitragen.

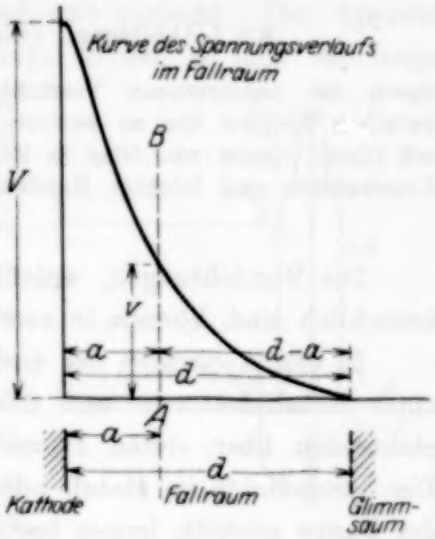


Fig. 1.

Dagegen hat das Fehlen dieser schnellen Elektronen eine weitere experimentell prüfbare Konsequenz. Diese schnellen Elektronen durchdringen nämlich das Glimmlicht und verlieren dabei so viel an Geschwindigkeit, daß sie auf der Anodenseite des Glimmlichtes auf die Anregungsgeschwindigkeit gesunken sind. Sie bilden den nach der Anode hin allmählich verblassenden Glimmlichtsaum. Je mehr sie also nach Wehnelt und Jachan durch Senken des Kathodenfalles beseitigt werden, um so eher muß der Glimmlichtsaum nach der Anode hin verblassen. Die Anregungstheorie fordert also hinsichtlich des Versuches von Wehnelt und Jachan: Unveränderte Schärfe für den der Kathode zugekehrten Glimmlichtsaum, zunehmende Schärfe und gleichzeitiges Heranrücken an den Glimmlichtwulst für die der Anode zugekehrte unscharfe Glimmlichtkante.

Es wäre von Interesse, auch die zweite hier angegebene Forderung der Theorie experimentell zu prüfen.

Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen[1]).

Von B. A. Lomakin in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. November 1926.)

Durch die beschriebene Vorrichtung wird eine Funkenentladung unmittelbar zwischen Tropfen der zu untersuchenden Lösung erreicht. Die Lösung ist nur mit Platin, Quarz und Glas in Berührung. Die Vorrichtung soll trotz einfacher Konstruktion und leichter Handhabung die Ausführung entscheidender Analysen sichern.

Die Vorrichtungen, welche zur Erzeugung der Lösungsspektra gebräuchlich sind, können in zwei Gruppen eingeteilt werden.

In den Apparaten der ersten Gruppe geht die Entladung zwischen einer Metallelektrode und der Lösung oder zwischen zwei Graphitelektroden über, deren Poren mit der geprüften Lösung gefüllt sind. Die Stromdichte im Metall oder Graphit wird in den Punkten, in denen der Funke austritt, immer bedeutend höher sein als in den betreffenden Punkten der Lösung; deshalb verflüchtigt sich das Elektrodenmaterial zusehends, obgleich es sich schwerer in den gasförmigen Zustand umwandelt. Als Folge hiervon wird das Spektrum der untersuchten Lösung durch die ihm fremden Linien der Elektroden kompliziert, was einen Mangel der Apparate dieser Klasse bedeutet.

In den Apparaten der zweiten Gruppe ist der vorgenannte Mangel beseitigt: die Entladung geht nur zwischen Tropfen der untersuchten Lösung vor sich. Das erhaltene Spektrum ist von fremden Linien frei, was seine Empfindlichkeit erhöht. Zu dieser Gruppe gehören: der Fulgurator von de Gramont[2]) und die Gelatineelektrode von Jacques Errera[3]). (Beide Apparate wurden zur Erhaltung der „raies ultimes" verschiedener Elemente angewandt.)

Der unten beschriebene Apparat gehört zur zweiten Gruppe, die Entladung geht zwischen Tropfen der untersuchten Lösung über. Seine Aufgabe ist es, die Ausführung der entscheidenden Analysen bei einfacher

---

[1]) Der Russ. Opt. Gesellschaft am 21. September 1926 vorgetragen.
[2]) C. R. **145**, 1170, 1907.
[3]) C. R. **176**, 1874, 1923.

Konstruktion und leichter Handhabung zu sichern. Der Apparat enthält keinen Kautschuk; während der Arbeit berührt die untersuchte Lösung nur Platin, Quarz und Glas. Auch die starke Erhitzung des letzteren im Entladungspunkt ist beseitigt.

Der Apparat besteht aus zwei Teilen (Fig. 1). Seinen oberen und unteren Teil bilden zwei besondere Elektroden, welche in die Funkenstrecke eingefügt werden können, was die Funkenlänge zu regulieren erlaubt und dem Apparat eine größere Stabiltät verleiht. Der Apparat gibt eine genügend langdauernde Entladung, so daß er sich für lange und ununterbrochene Expositionen eignet, ohne eine ergänzende Nachregulierung zu fordern. Der obere Teil *A* des Apparats hat die Form eines Reagenzglases, welches durch eine aufgeschliffene Kappe, in welche ein Platindraht eingeschmolzen ist, geschlossen wird. Am Boden des Reagenzglases befindet sich eine Öffnung von 1,8 bis 2,0 mm Durchmesser. Der untere Teil *B* des Apparats stellt eine Tasse vor; in den Boden dieser Tasse ist ein Platindraht eingeschmolzen, auf welchen eine Quarzkapillare aufgesetzt ist. An der Seitenwand von *B* ist ein Fensterchen *C* zum Photographieren des ultravioletten Spektrums angebracht. Am unteren Rande des Fensterchens ist ein Reagenzglas *D* angeschmolzen; in dieses fließt der Überschuß der Lösung aus *B* ab und fallen die Spritzer von dem Fensterchen. Der obere und untere Teil des Apparats haben Glasgriffe zum Befestigen während der Entladung.

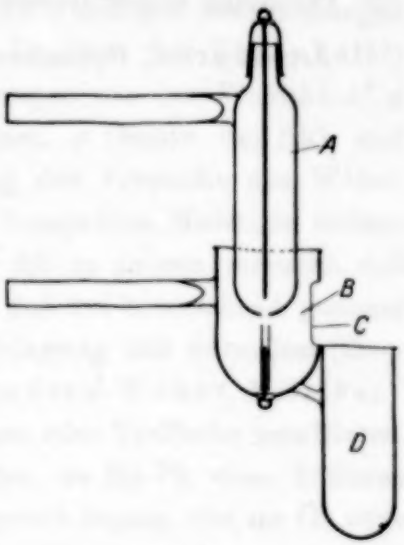


Fig. 1.

Zur Füllung des Apparats sind 30 bis 40 cm^3 Lösung erforderlich. Um den Apparat vor den von oben herabfallenden fremdartigen Teilchen zu schützen, wurde über ihm ein großer Trichter nach Viktor Meyer befestigt, durch welchen zum Abführen der bei der Arbeit sich entwickelenden Gase ein Abzug eingerichtet war.

Um den Apparat, von welchem zuvor die Kappe abgehoben wurde, zu füllen, wird der obere Teil in die Lösung gesenkt, dann wird er mit der Kappe bedeckt und herausgenommen. Einige Tropfen der Lösung fließen aus der kleinen Öffnung auf den Boden des Reagenzglases, dann hört das Herausfließen, dank dem in der oberen Hälfte sich bildenden Vakuum, auf. Der Teil *B* der unteren Hälfte des Apparats wird eben-

falls (bis zur Höhe des unteren Randes des Fensterchens) mit der Lösung gefüllt. Der Apparat arbeitet ununterbrochen, bis Lösung aus dem oberen Teile in den unteren, durch B in D, hinunterfließt. Die Entladung geht zwischen dem Tropfen der Lösung, welche aus der Öffnung im Boden des Reagenzglases herausfließt, und dem Tropfen am Ende der Quarzkapillare vor sich. Zur Erzeugung der Funkenentladungen im Apparat wurde ein Schwingungskreis mit der Kapazität 0,00272 μF und der Selbstinduktion 0,00093 H angewandt. Der Schwingungskreis wurde von einem Induktor gespeist, dessen Primärwicklung an das Stadtnetz (50 Perioden) angeschlossen war.

Leningrad, Optisches Lab. d. Hauptkammer für Maße u. Gewichte.

Antwort auf die Bemerkungen Herrn Ehrenhafts zu meiner Arbeit: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen".

Von J. Mattauch in Pasadena (Kalifornien).

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

Es werden die Einwände Herrn Ehrenhafts gegen eine frühere Arbeit des Verfassers besprochen und als unhaltbar nachgewiesen.

Gegenüber den Dichtebeobachtungen Bärs[1]) aus den Beobachtungen kleiner Probekörper (Pk) bei verschiedenen Drucken hat Ehrenhaft[2]) den Standpunkt vertreten, daß diese Beobachtungen nur das Produkt $A^2 . \sigma$ liefern (A Konstante des Widerstandsgesetzes, σ Dichte des Pk), und man mit derselben Berechtigung zur Deutung der Versuche das Widerstandsgesetz unter Annahme der Dichte des kompakten Materials ändern könne wie umgekehrt. Demgegenüber habe ich zu zeigen versucht, daß dabei die Tatsache außer acht gelassen wird, daß bei hinreichend genauer Beobachtung und Berechnung unter Zugrundelegung des normalen [theoretischen (Epstein) oder experimentellen (Knudsen-Weber, Millikan)] Widerstandsgesetzes immer Elektronenladungen oder Vielfache resultieren. Dies erhellt bereits aus meinen Beobachtungen an Hg-Pk einer früheren Arbeit[3]), die in Bärscher Deutung unter Zugrundelegung des am Öl ohne Voraussetzungen über die Ladung abgeleiteten Widerstandsgesetzes teilweise starke Dichteunterschreitungen liefern, deren Ladungsmittelwert aber bei dieser Deutung um weniger als 1 Proz. vom Millikanschen Elektronenwert abweicht. Noch klarer geht meiner Meinung nach die Unhaltbarkeit der Ehrenhaftschen Deutung (Änderung der Konstanten des Fallgesetzes) aus der von Herrn Ehrenhaft kritisierten Arbeit[4]) hervor, in der ich eine große Anzahl inzwischen gemessener Se-Pk mit verwenden konnte, so daß mir ein gleichmäßig und dicht überdecktes Radienintervall von Pk verschiedener Materialien von Millikanscher Größe (größter Pk mit dem Radius $a = 7{,}89 . 10^{-5}$ cm) bis herab zu Ehrenhaftscher Größe (kleinster Pk $a = 7 . 10^{-6}$ bzw. $a = 5 . 10^{-6}$ cm

[1]) R. Bär, Ann. d. Phys. **59**, 393, 1919; **67**, 157, 1922.

[2]) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **68**, 773, 1920 und in der Diskussion des Vortrages von R. Bär auf dem Deutschen Physikertag in Jena 1921, Phys. ZS. **22**, 617, 1921.

[3]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

[4]) Derselbe, ebenda **37**, 803, 1926.

nach Ehrenhaftscher Berechnung) zur Verfügung stand, die alle jeweils mit der bei oftmaligem Umladen am kleinsten gefundenen Ladung gemessen wurden. Ich konnte zeigen, daß man bei Verwendung der Werte $u = \frac{v + v_s}{\mathfrak{E}}$ die Dichte ganz eliminieren, daß man dann alle Pk in ein Diagramm $(u - l)$ auftragen kann, und daß dieses $u - l$-Diagramm eine regelmäßige Schar von Kurven, die sich nicht schneiden, darstellt. Daraus schloß ich, da $u = e \cdot B(a, l)$, daß sowohl die Ladung e für alle Pk eine Konstante wie auch die funktionelle Abhängigkeit der Beweglichkeit von l und a für alle Pk (wenigstens sehr nahe) dieselbe sei. Jeder Pk mit kleinerer Ladung als der des Elektrons müßte die Kurvenschar unter steilerem Winkel schneiden. Die Schlußfolgerungen dieser Arbeit hält Herr Ehrenhaft[1]) aus fünf Gründen für unrichtig, und es sei mir gestattet, auf diese fünf Punkte hier näher einzugehen.

Punkt 5 und zum Teil Punkt 1 enthalten die Behauptung, daß ich das von mir gemessene Material nur auszugsweise verwendet hätte. Diese Behauptung ist unrichtig. Zum Beweise zitiere ich nur folgende Sätze meiner Abhandlung: „Die Se-Pk, von denen im ganzen 48 bei verschiedenen Drucken beobachtet wurden, wurden stets zu Beginn der Messung auf die kleinste Ladung umgeladen; sie fallen alle[2]) durchweg in die Kurvenschar I. Von den Hg-Pk, bei denen diese Umladung nicht stattgefunden hatte, sind nur die einfach geladenen eingezeichnet, soweit sie nicht direkt mit einer Ölkurve zusammenfallen. Gelegentlich eines Kontrollversuches wurden einmal auch einige Pb-Pk bei mehreren Gasdrucken gemessen, von denen nur bei einem die notwendigen Apparatkonstanten bekannt sind." Die einfach geladenen Öl-Pk sind ohnedies alle (bis auf eines, Nr. XXVII, das an Größe fast genau gleich dem Öl-Pk Nr. 108 ist) in der publizierten Figur eingezeichnet. Übrigens wurden sämtliche von mir an Öl und Hg gemessenen Pk bereits in einer früheren Arbeit ausführlich veröffentlicht. Daß sich obige Behauptung Herrn Ehrenhafts übrigens nur auf die Se-Pk bezieht, entnehme ich aus der folgenden, gemeinsam mit Wasser publizierten Arbeit[3]), auf die Herr Ehrenhaft in seinen Bemerkungen zu meiner Arbeit ausdrücklich verweist. Dort heißt es: „Herr J. Mattauch hat in der vorigen Mitteilung in seiner Diskussion auch das Selen herangezogen und lediglich etwa 15 Pk behandelt. Es wurden aber am hiesigen Institut von J. Mattauch,

[1]) F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **37**, 816, 1926.
[2]) Jetzt von mir gesperrt.
[3]) F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.

unterstützt von S. Kwartin, im ganzen 26 Se-Pk anläßlich der Untersuchungen über die Photophorese gemessen, welche bei genügend vielen Unterdrucken (wenigstens vier) eine genügende Zahl von Messungen aufweisen, um sie zur Bestimmung des Widerstandsgesetzes verwenden zu können." Nun habe ich (unterstützt von S. Kwartin), wie erwähnt, 48 Se-Pk gemessen und verwendet; auch wenn ich sie nach den von Herrn Ehrenhaft angegebenen Gesichtspunkten (wenigstens vier Unterdrucke) aussieben und außerdem alle Pk, bei denen der regelmäßige Gang der Fall- und Steigbeobachtungen durch Photophoresemessungen unterbrochen wurde, weglassen würde, bleiben noch immer 33 übrig. Es ist mir vollständig unklar, woher Herr Ehrenhaft die Unterlagen zu seiner Behauptung nimmt, daß „Herr Mattauch das von ihm gemessene Material bisher nur auszugsweise verwendet hat und somit eine gewisse Auswahl getroffen hat, welche der Sachlage klarerweise nicht gerecht werden kann." Daß ich in der publizierten Figur (Fig. 2) zu 23 Öl-, Hg- und Pb-Kurven aus technischen und Übersichtlichkeitsgründen nicht alle 48 oder 33 Se-Kurven einzeichnen konnte, ist klar und selbstverständlich und kann Herrn Ehrenhaft um so weniger irregeführt haben, als er selbst in seinen Tabellen und Figuren (siehe Tabelle 4 und Fig. 4) nur „Beispiele" angeben kann, wo das gemessene Material zu umfangreich wird.

Unter Punkt 1 wird ferner die Behauptung: „die von Mattauch herangezogene Kurvenschar" sei „keine eindeutig einparametrige", und „würde er seine gesamten Messungen zur Diskussion heranziehen, so ergeben sich Durchkreuzungen der Kurven", aufgestellt, jedoch nicht bewiesen. Es folgt zwar eine Figur, die Kurven zweier von Ehrenhaft und Wasser gemessener Ba Hg J_4-Pk und eines von mir gemessenen Se-Pk wiedergibt, das die zwei erstgenannten Kurven schneidet. Sie beweist nur, daß Herr Ehrenhaft und ich bei der Berechnung des Druckes bzw. der mittleren Weglänge verschiedene Konstanten verwendet haben. Denn Ehrenhaft und Wasser finden selbst: „wie wir sehen, schneiden sich die Kurven auch in unserem System nicht, trotzdem wir ein „Potpourri" von Pk aufgetragen haben", ohne jedoch eine Deutung dafür zu versuchen. Ferner meint Herr Ehrenhaft: „der gewählte logarithmische Maßstab wird größeren Abweichungen ... infolge der Verzerrung nicht gerecht", und daß bei linearem Maßstab „die Schnittpunkte leichter gesehen werden". Das ist wohl ein Irrtum, der leicht aufgeklärt werden kann. Während nämlich in meiner Figur die Differenz der Ordinatenlängen der Anfangswerte der Kurven (Atmosphärendruck, $l = 1$) zu der Differenz der Ordinatenlängen bei $l = 7$ (bei welcher Abszisse der höchste

gemessene Ordinatenwert auftritt) sich etwa wie 7 : 10 verhält, wäre dasselbe Verhältnis bei linearer Zeichnung nur etwa 2 : 10, die Kurven also in der Nähe der Atmosphärendrucke ganz unübersichtlich zusammengedrückt (was übrigens in meiner Arbeit bereits erwähnt ist). Bei gleicher Größe der Figur (gleiche Ordinatenlänge für $l = 7$) liegen also die Kurven bei dem gewählten logarithmischen Maßstab mehr als dreimal weiter auseinander als bei einer linearen Figur, wodurch Schnittpunkte natürlich leichter gesehen werden können. „Ferner ist", wie ich erwähnte, „dem prozentualen Fehler dadurch besser Rechnung getragen", der ja bei niedrigen Drucken wegen der stärkeren Brownschen Bewegung größer ist.

Als Punkt 2, warum meine Schlußfolgerungen unrichtig seien, führt Herr Ehrenhaft an: „weil die angeblichen Grenzen der Genauigkeit des Maßstabes von 10 Proz. viel zu niedrig angegeben sind; es gibt Abweichungen in den Ladungen von 100 Proz., also bis zur Hälfte des Elementarquantums". Dabei übersah Herr Ehrenhaft, daß aus meinen Figuren klar hervorgeht, daß ein mit zwei Elektronen geladener Pk, also mit einer um 100 Proz. größeren Ladung, bereits etwa fünf der publizierten Kurven der Schar I schneidet. Ähnliches müßte man wohl auch von der halben Elektronenladung, wenn sie existieren würde, erwarten. Ich habe natürlich nirgends, wie Herr Ehrenhaft angibt[1]), die Elektronenladung als konstant vorausgesetzt, sondern diese Konstanz ist meiner Meinung nach eine Folge der Experimente. Herr Ehrenhaft meint dann: „der richtige Weg ist an den von Mattauch neuerdings gemessenen Selenprobekörpern derselbe, den er an größeren Öltropfen bereits gegangen ist" und den Ehrenhaft und Wasser in der folgenden Abhandlung an mit K_4HgJ_4 bzw. $BaHgJ_4$ gesättigten Tröpfchen[2]) bzw. an Au-Teilchen

[1]) Im Zusammenhang damit macht Herr Ehrenhaft die Bemerkung, daß die von ihm aus meinen Messungen herausgerechneten Werte der Konstanten des Widerstandsgesetzes $A = 2$ „weit außerhalb der statthaften Grenzen liegen", die mich von seiner Seite um so mehr gewundert hat, als er seine für Au gefundenen Werte zwischen 0,2 und 0,3 durchaus nicht unstatthaft findet.

[2]) Ehrenhaft und Wasser wollen „dabei darauf den besonderen Wert legen, daß wir Flüssigkeitströpfchen kleiner Kapazität (Radien) erreichen". Der kleinste „bei regulärem Widerstandsgesetz und also regulärer Dichte" erreichte Radius ist aber nur $a = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm, während sich meine in der Abhandlung über das Widerstandsgesetz ausführlich behandelten Untersuchungen an Hg-Tröpfchen bei regulärer Dichte und regulärem Widerstandsgesetz ($A + B = 1{,}2$) bis zu $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm erstrecken, ohne irgendwelche Anzeichen von Subelektronen zu geben. Ferner enthält eine K_4HgJ_4-Lösung von der von den Autoren angegebenen Dichte nur etwa 13 Gewichtsprozente Wasser; da nun aus den von ihnen publizierten Kurven (Fig. 1) hervorgeht, daß die Pk in der zur Beobachtung ver-

betreten und meint, daß ich mich vor diesem Wege aus Angst vor Subelektronen gescheut habe. Übrigens scheinen die Subelektronen in erfreulicher Weise mit den Jahren zu wachsen. Hat doch die kleinste Ladung, die Ehrenhaft und Wasser in ihren bzw. Reissschen Messungen finden, „bei", wie Ehrenhaft hervorhebt, „regulärem Widerstandsgesetz und also regulärer Dichte" bereits die immerhin stattliche Größe von $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. erreicht, gegenüber der von Ehrenhaft und Parankiewicz in früheren Jahren behaupteten Existenz von Ladungen der Größe $1 \cdot 10^{-10}$ bzw. 10^{-12} und 10^{-13} elst. Einh. Um einer Diskussion darüber, ob diese Ladungen an kleinen Pk, bei denen der aus der Brownschen Bewegung resultierende Fehler oft recht beträchtlich ist, reell sind oder in der ungenügenden Zahl der Beobachtungen (erhält ja auch Ehrenhaft Ladungen über $5 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.) bzw. unzureichendem Ausgleich der Beobachtungen (der, wie bereits Bär zeigte, systematisch zu kleine Werte liefert) ihren Grund haben, den Boden zu entziehen, habe ich das von mir angewendete graphische Verfahren vorgezogen[1]); es zeigt meiner Meinung nach die Konstanz meiner am Selen gemessenen Ladungen klar und deutlich, man müßte denn den experimentellen Befund, der in Fig. 2 meiner Arbeit wiedergegeben ist, ignorieren oder eine andere Deutung dafür versuchen.

Letzteres tut Herr Ehrenhaft in dem dritten gegen meine Arbeit angeführten Punkt. Herr Ehrenhaft meint, daß ich übersehen hätte, daß meine Versuche noch die Deutung offenließen, daß die Ladung vom Radius (Kapazität) des Pk abhängen könnte, worin, wie Herr Ehrenhaft betont, der Kernpunkt seiner Argumentation seit 17 Jahren liegt. Diese Abhängigkeit müßte dann aber eine gesetzmäßige sein; trotz der 17 Jahre ist es aber weder Ehrenhaft noch sonst jemand gelungen, diese Gesetzmäßigkeit aufzudecken. Übrigens habe ich diese Deutung nicht übersehen, wie Herr Ehrenhaft meint; sie ist nämlich nicht möglich, da die Hälfte meines Größenintervalls mit Öl-Pk bedeckt ist, von denen bereits in einer früheren Arbeit durch genaue Ausgleichsrechnung gezeigt wurde, daß ihre Ladung konstant und gleich der des Elektrons

---

wendeten trockenen Luft in den ersten 40 Minuten (vom Auffangen bis zum Beginn der endgültigen Messungen) im Durchschnitt gerade etwa diesen Betrag an Gewicht verlieren, weiß ich nicht, wo die „Flüssigkeit" bleibt.

[1]) Um so mehr, als es nicht einseitig die Steigzeiten nur eines (des Atmosphären-) Druckes zur Berechnung der Ladung heranzieht. Berechnet man nämlich auch aus anderen Drucken die Ladung, so ergeben sich infolge der Beobachtungsfehler bei kleinen Pk um mehr als 30 Proz. verschiedene Werte der Ladung und Masse bei ein und demselben Pk.

ist. Daraus folgt unmittelbar, daß die Ladung der Se- und übrigen Pk dieselbe ist.

4. meint Herr Ehrenhaft meine Schlußfolgerungen zurückweisen zu müssen: „weil die Teilung der Ladung nach sogenannten kleinsten Ladungen insbesondere an den Metallen eine vollkommen willkürliche ist". Ich weiß nicht, was das mit meinen Schlußfolgerungen zu tun haben soll, da ich mich nur auf einfach geladene Pk stütze, eine Teilung also nicht vorzunehmen brauche. Nur zur Erweiterung der Figur habe ich einige sehr große Öl-Pk, die zu schwer waren, um mit einfacher Ladung gemessen zu werden, mit geteilten Ordinaten angefügt, auf die Herr Ehrenhaft sich aber offenbar nicht bezieht. Im Gegenteil habe ich z. B. beim Selen nur einfach geladene Pk gemessen, was, wie man sieht, durch mehrmaliges Umladen sehr einfach gelingt; denn von allen 48 Pk fällt auch kein einziges in eine andere Kurvenschar, sie sind also alle einfach geladen. Hätten Ehrenhaft und Wasser an ihren Au-Teilchen dasselbe getan, so hätte sich die von ihnen vermutete Ungültigkeit des regulären Widerstandsgesetzes für diese Pk bzw. ihre Kleinheit durch Schneiden der Kurvenschar bzw. Herausfallen der Kurven kundgeben müssen.

Ich halte daher die Einwände Herrn Ehrenhafts gegen meine Schlußfolgerungen nicht für stichhaltig und meine Ausführungen in vollem Umfange aufrecht.

Pasadena, California, Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology.

Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille Entladungen in Siemensschen Röhren.

Von **E. Warburg** und **W. Rump.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. November 1926.)

Die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen zeigt gegenüber der Ozonbildung und anderen Reaktionen im Siemensrohr charakteristische Unterschiede. 1. erfolgt die Ammoniakbildung hauptsächlich an der Oberfläche, die Ozonbildung im Innern des Entladungsraumes, 2. ist die Ausbeute pro Coulomb für andere Reaktionen von der gleichen Größenordnung, für die Ammoniakbildung exzeptionell klein. 3. setzt Druckverminderung die Ausbeute in weit geringerem Maße herab als die Ozonbildung. — 2. und 3. erscheinen als Folgen von 1., indem die Zahl der Ionenstöße auf die Oberfläche sehr klein ist gegen die Zahl der Ionenstöße im Innern und bei gleicher Ionenbeschaffenheit vom Druck nicht abhängt. — 1. ist wahrscheinlich eine Folge der hohen Dissoziationswärme des Stickstoffs und der katalytischen Wirkung der Glasoberfläche. Die Ammoniakbildung bei gewöhnlicher Temperatur ist nämlich — im Gegensatz zur Ozonbildung — ein Vorgang, der von selbst stattfinden kann und also durch die Ionenstöße auf die Oberfläche katalysiert wird. Die katalytische Oberflächenwirkung zeigt hier ein ähnlich wechselndes Verhalten wie bei chemischen Reaktionen, die ohne elektrischen Strom erfolgen und rührt deshalb wahrscheinlich von kleinen Substanzmengen her, die in wechselndem Betrage gegenwärtig sind. — Die Jodwasserstoffbildung aus den Elementen im Siemensrohr ist auch ein katalytischer Vorgang, verhält sich aber sonst nicht wie die Ammoniakbildung, sondern wie die Ozonbildung, wird also durch Ionenstöße im Innern katalysiert.

Bezeichnungen.

p Druck in Millimetern Quecksilber,
Q Mol NH_3/Cb,
$\beta = -\frac{1}{Q} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} \cdot 10^5$,
A g O_3 Amperestunde, A^0 dasselbe für O_3-Konzentration Null,
I Stromstärke in Ampere,
E Spannung zwischen den Belegungen des Siemensrohres in Volt,
R Widerstand der Erdleitung des Siemensrohres in Ω,
R_Q Widerstand für Spannungsmessung in Ω,
C_Q Kapazität parallel R_Q in Farad, } § 2
d Dicke des Entladungsraumes in Millimetern,
n Frequenz,
v cm^3 $NaOH$ $^1/_{100}$ n,
$v'_{1/10}$ cm^3 $Na_2S_2O_3$ $^1/_{10}$ n,
z Stromdauer in Minuten,
s Prozent N_2,
λ mittlere Weglänge,
w Geschwindigkeit in Litern/Min.

§ 1. Die Ammoniakbildung aus den Elementen durch stille elektrische Entladungen, zuerst von Chabrier[1]) beobachtet, bleibt nach

[1]) Chabrier, C. R. **75**, 484. 1872; Fortschr. d. Phys. 1872, S. 78.

P. und A. Thenard [1]) bei einem gewissen Betrag an Ammoniak stehen, bei welchem durch den elektrischen Strom ebensoviel Ammoniak gebildet, als zersetzt wird. Diese Versuche wurden mit stöchiometrischem Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff angestellt; für diesen Fall sind nach Berthelot [2]) in dem erwähnten stationären Zustand ungefähr 6 Proz. des maximal möglichen Ammoniaks gebildet.

Die Ammoniakbildung ist seitdem gewöhnlich durch Beobachtung dieses Grenzwertes untersucht worden [3]), indessen hängt derselbe außer von der Bildung auch von der Zersetzung des Ammoniaks ab und zur Trennung dieser beiden Wirkungen fehlen im allgemeinen die nötigen Daten [4]); auch erklärt Le Blanc, l. c., das Verhalten des Grenzwertes für verwickelt und unübersichtlich. Wir haben deshalb eine andere Methode benutzt, nämlich das Stickstoff-Wasserstoffgemisch mit so großer Geschwindigkeit durch ein Siemenssches Rohr geleitet, daß die Konzentration des Ammoniaks sehr klein blieb, infolge davon die Zersetzung desselben zu vernachlässigen war und das Versuchsergebnis nur von der Ammoniakbildung abhing.

§ 2. Das Gasgemisch trat aus einer Bombe mit der gewünschten, durch ein Rossignolventil regulierbaren Geschwindigkeit aus. Die Geschwindigkeit wurde nach dem Druckabfall in einer Kapillaren beurteilt und immer so groß gewählt — etwa 4 bis 5 Liter/Min. —, daß eine weitere Steigerung die gebildete Ammoniakmenge nicht mehr erhöhte, also die Ammoniakzersetzung zu vernachlässigen war. Aus der Kapillaren gelangt das Gas über ein mit rotglühenden Kupferspänen gefülltes Rohr, in welchem es von Sauerstoff befreit wurde, über Vorlagen von festem NaOH und P_2O_5 in das Siemenssche Rohr, alsdann in ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Absorptionsgefäß, in welchem das gebildete Ammoniak aufgenommen wurde. Die Bestimmung des Ammoniaks geschah durch Titrieren mit $^1/_{100}$ n Natronlauge, wobei Methylrot als

---

[1]) P. und A. Thenard, C. R. **76**, 983, 1873; Fortschr. d. Phys. 1873, S. 754.

[2]) M. Berthelot, C. R. **2**, 1360, 1876; Fortschr. d. Phys. 1876, S. 1020.

[3]) R. Pohl, Diss. Berlin 1906; Ann. d. Phys. (4) **21**, 879, 1906; G. Falckenberg, Diss. Berlin 1906; E. Briner und J. Kahn, Journ. chim. phys. **12**, 534, 1915; J. H. Davies, ZS. f. phys. Chem. **64**, 657, 1908; M. Le Blanc, Leipz. Ber. **66**, 38, 1914.

[4]) Für das stöchiometrische Gemisch ist angenähert $Q = Q' \cdot \frac{S}{1-S}$, wo Q und Q' bzw. die pro Coulomb gebildeten und zersetzten Mol Ammoniak, S für den stationären Zustand das Verhältnis der Ammoniakmenge zu der maximal möglichen bedeutet. Setzt man nach Pohl, l. c., für eine Dicke des Entladungsraumes von 2 mm $Q' \cdot 10^4 = 4{,}23$ und weiter $S = 0{,}06$, so wird $Q \cdot 10^4 = 0{,}27$.

Indikator diente. Seien in das Absorptionsgefäß v_0 cm³ $^1/_{100}$ n H_2SO_4 hineingebracht, die Titrierung ergebe v' cm³ $^1/_{100}$ n NaOH, so sind $(v_0 - v') \cdot 10^{-5} = v \cdot 10^{-5}$ Mol NH_3 gebildet. Sei Q die Zahl der beim Durchgang von 1 Cb durch das Gas gebildeten Mol NH_3, I die Stromstärke in Ampere, z die Dauer des Stromes in Minuten, so ist

$$Q \cdot 10^4 = \frac{v}{I \cdot z \cdot 600}. \qquad (1)$$

Die effektive Wechselstromstärke I wurde wie bei früheren Versuchen [1]) aus der elektrometrisch gemessenen Spannung V an den Enden eines in die Erdleitung des Siemensrohres gelegten Widerstandes R_Q abgeleitet, dem zur Abhaltung hochfrequenter Oberschwingungen eine Kapazität C_Q parallel gelegt war; die erforderliche Größe von C_Q wurde jedesmal bestimmt. Es ist

$$I = \frac{V}{R_Q} \cdot \sqrt{1 + (R_Q C_Q \omega)^2}, \qquad (2)$$

wo ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes.

Zur Bestimmung der auf das Siemenssche Rohr wirkenden Spannung legte man die Klemmen eines Elektrometers je an die innere und äußere Belegung des Siemensschen Rohres, so daß keine Korrektion wegen des Spannungsabfalls in dem in die Erdleitung des Rohres gelegten Widerstand R erforderlich war.

Die Dimensionen der benutzten Siemensröhren sind hierunter in Millimetern angegeben. D_i und D_a bedeuten bzw. den äußeren Durchmesser des inneren und den inneren Durchmesser des äußeren Rohres l die wirksame Länge der Röhren. Die Glasdicke betrug 0,8 bis 1 mm.

Rohr Nr.	VIII	XV	XVI	IV	XIII	VII	XVII	IX	X	XVIII
d . . .	0,7	0,8	0,8	1	1,3	3,5	3,8	4,1	4,1	4,1
D_i . .	16,4	21,1	21,1	14,9	19,3	16,4	15,7	15,8	15,8	15,0
D_a . .	17,8	27,7	22,7	16,9	21,8	23,3	23,2	24,0	24,0	23,2
l . . .	145	130	133	135	130	150	140	135	130	145

§ 3. Es wird sich zeigen, daß das Hauptinteresse der Arbeit in dem Unterschied zwischen dem Verhalten der Ammoniakbildung und der Ozonbildung bzw. der Sauerstoffspaltung gelegen ist. Um diesen Unterschied sicher festzustellen, mußte man beide Wirkungen bei derselben Frequenz untersuchen. Nun ist die NH_3-Bildung bei einer Frequenz von

[1]) E. Warburg, ZS. f. techn. Phys. **4**, 450, 1923; **5**, 165, 1924.

50 Hertz zu klein, um genau gemessen zu werden, andererseits erschweren bei 500 Hertz die hohen Ozonkonzentrationen, zu welchen man hier gelangt, die Bestimmungen [1]). Für die definitiven Versuche wählte man deshalb eine Frequenz von 250 Hertz, für welche sowohl die NH_3-, wie die O_3-Messung ohne Schwierigkeit auszuführen ist. Um dabei unerwünscht große Ozonmengen zu vermeiden, führte man das aus dem Siemensschen Rohr kommende Gas über einen Dreiweghahn, mittels dessen das ozonisierte Gas entweder durch eine das Ozon beseitigende Hilfsvorlage oder durch die zur Ozonmessung dienende Jodkaliumvorlage ins Freie geleitet werden konnte. Während der Strommessung ging das Gas durch die Hilfsvorlage, nach Umlegen des Dreiweghahns durch die Meßvorlage, in der Regel während einer Stromdauer von einer Minute. Die Meßvorlage enthielt neutrale Jodkaliumlösung, das ausgeschiedene Jod wurde in der angesäuerten Lösung durch $Na_2S_2O_3$ titriert. Sind hierfür $v_{1/10}$ cm³ einer $^1/_{10}$ n Lösung erforderlich, so ist, da 1 cm³ $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$-Lösung $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol O_3 entspricht, wenn z die Stromdauer in Minuten, $A = v_{1/10} \cdot 0{,}5 \cdot 48 \cdot 10^{-4} \cdot 60/Iz$ oder

$$A = 0{,}144 \frac{v_{1/10}}{z \cdot I} \cdot \frac{g\ O_3}{\text{Amperestunde}}. \qquad (3)$$

Nimmt man an, daß die primäre Wirkung des Stromes die Spaltung von O_2 ist, so entspricht die Spaltung von 1 Mol O_2 der Bildung von 2 Mol O_3. Ist dann Q_{O_2} die Zahl der pro Coulomb gespaltenen Mol O_2, so ist

$$Q_{O_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{A}{48} \cdot \frac{1}{3600}$$

oder

$$Q_{O_2} \cdot 10^4 = \frac{A}{34{,}6}. \qquad (4)$$

Die O_3-Konzentration im Siemensrohr betrug bei diesen Versuchen 5 bis 7 g/m³, die Reduktion der A-Werte auf die O_3-Konzentration 0 (A^0) geschah, indem man A für eine etwas höhere Konzentration, erzielt durch Verkleinerung der Strömungsgeschwindigkeit, bestimmte [2]). A^0 ergab sich durchschnittlich um 5 Proz. größer als A.

§ 4. Bei Versuchen mit 50 Hertz kann man die Beziehung zwischen Strom und Spannung bestimmen und dadurch den ozonbildenden Leitungsstrom als Bruchteil des Gesamtstromes berechnen [3]). Bei Versuchen mit

---

[1]) E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **32**, 249, 1925.
[2]) E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **32**, 250, 1925.
[3]) E. Warburg, ebenda, S. 252.

250 Hertz ist dies schwieriger, weil bei den hier auftretenden höheren Stromstärken die Temperaturerhöhung des Gases im Entladungsraum, folgeweise die Dichtigkeitsabnahme des Gases beträchtlich wird und mit wachsender Spannung wächst. Wir haben deshalb hier auf die Trennung des Leitungsstromes vom Gesamtstrom verzichtet und die Ausbeute A auf den Gesamtstrom bezogen. Um dabei den Unterschied zwischen Leitungs- und Gesamtstrom möglichst klein zu halten, wandten wir hohe Spannungen an.

§ 5. Beeinflussen die hohen Oberschwingungen die Ammoniakbildung? In einer früheren Untersuchung hat sich gezeigt, daß die hochfrequenten Oberschwingungen, welche in einem Siemensschen Rohr die Grundschwingung stets begleiten, an Intensität bedeutend abnehmen, wenn ein großer Widerstand R in die Erdleitung des Rohres gelegt wird, daß aber hierdurch die Intensität einer Grundschwingung von 50 Hertz sowie auch die Ozonbildung nicht geändert wird. Hieraus wurde geschlossen, daß die Oberschwingungen zur Ozonbildung nichts beitragen [1]).

Diese Versuche wurden bei einer Dicke des Entladungsraumes von 1 mm angestellt. Aus den folgenden Versuchen geht hervor, daß, ebenfalls für 50 Hertz, bei größerer Dicke des Entladungsraumes die Vergrößerung des Erdwiderstandes R auch die Intensität I der Grundschwingung herabsetzt. Der große Erdwiderstand wurde durch Hinzuschalten einer Säule aus einer Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol nach Hittorf gebildet, der Widerstand der Säule betrug ungefähr 560000 Ω. In der folgenden Tabelle beziehen sich die Suffixe kl. und gr. bzw. auf kleines und großes R.

Tabelle 1. Sauerstoff $n = 50$.

23. Sept. 1926, Rohr XVI, $d = 0{,}8$.

$R = 570000$		$R = 10000$	
E	$I \cdot 10^6$	$I \cdot 10^6$	$I_{kl.}/I_{gr.}$
8360	802	791	0,99
10030	1032	1029	1,00

27. Sept. 1926, Rohr VII, $d = 3{,}5$.

$R = 570000$		$R = 10000$	
E	$I \cdot 10^6$	$I \cdot 10^6$	$I_{kl.}/I_{gr.}$
9220	604	685	1,13
10030	755	825	1,09

Erhöhung des Erdwiderstandes beeinflußt also bei $d = 0{,}8$ die Grundschwingung nicht, setzt aber bei $d = 3{,}5$ deren Intensität herab. Für $n = 250$ Hertz ist letzteres schon bei $d = 0{,}8$ der Fall. Unter diesen Umständen mußte man, um die aufgeworfene Frage zu entscheiden,

[1]) E. Warburg, ZS. f. techn. Phys. 4, 459, 1923.

Q für großen und kleinen Erdwiderstand durch jedesmalige Messung der Intensität I der Grundschwingung bestimmen. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse solcher Versuche. Die kleinen Erdwiderstände beliefen sich auf 300 bis 2000 Ω, der große Erdwiderstand auf 560000 Ω.

Tabelle 2.

Datum	Rohr	d (mm)	n	E	R	$I \cdot 10^6$	$Q \cdot 10^4$	$I_{kl.}/I_{gr.}$	$Q_{kl.}/Q_{gr.}$
18. Sept. 1926	XVII	3,8	250	10 030	kl.	8 354	0,222	2,76	0,80
					gr.	3 034	0,277		
20. „	XVI	0,8	250	8 800	kl.	5 117	0,248	1,30	1,06
					gr.	3 939	0,235		
7. Juni	IX	4,1	555	—	kl.	11 580	0,318	2,10	0,97
					gr.	5 517	0,329		
9. „	IV	1	560	8 300	kl.	9 703	0,276	1,15	1,18
					gr.	8 431	0,233		
10. „	VIII	0,7	573	8 300	kl.	11 650	0,214	1,13	1,21
					gr.	10 320	0,176		

Bei großer Dicke des Entladungsraumes ($d = 3{,}8$ und 4,1) ist $Q_{gr.}$ sogar größer als $Q_{kl.}$ gefunden, so daß hier ein Einfluß der Oberschwingungen auf die Ammoniakbildung jedenfalls nicht erkennbar ist. Für kleine d (0,7 bis 1) ist $Q_{kl.}$ etwas größer als $Q_{gr.}$, es ist daher anzunehmen, daß für mittlere d $Q_{kl.} = Q_{gr.}$ wird. Die Ursache der kleinen Änderungen von Q mit R konnte nicht ermittelt werden, doch sprechen sie nicht für eine Mitwirkung der Oberschwingungen auf die Ammoniakbildung.

Bei allen im folgenden beschriebenen Versuchen war der große Widerstand von 560000 Ω in die Erdleitung aufgenommen und dadurch die Intensität der Oberschwingungen klein gehalten.

Die Tabelle 2 zeigt ferner, daß für 250 Hertz, entsprechend dem für 50 Hertz gefundenen, der Erdwiderstand R die Stärke der Grundschwingung bei größeren d weit mehr als bei kleineren d beeinflußt.

§ 6. Die § 6 bis 14 enthalten Parallelversuche über Ammoniak- und Ozonbildung im Siemensrohr. Die für Ammoniakbildung benutzten Gemische enthielten 50 Proz. Stickstoff. Die Frequenz betrug überall 250 Hertz.

Verschiedene gleich dimensionierte Siemensröhren geben oft verschiedene Werte von Q (Ammoniakbildung) und A (Ozonbildung), aber die Unterschiede sind weit größer für Q als für A. Die zu den folgenden Versuchen benutzten Röhren XV und XVI waren mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt worden.

Tabelle 3.

$d = 0{,}8$, $E = 8300$, $R = 565000$, $R_Q = 4896\ \Omega$, $C_Q = 0{,}644 \cdot 10^{-6}$ Far.

Ammoniakbildung.

Rohr	Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	v	$Q \cdot 10^4$	Q_{XV}/Q_{XVI}
XV	9	30. August 1926	3780	10	7,38	0,326	1,57
XVI	3—5	29.—30. August 1926	3380	6	4,19	0,207	

Ozonbildung.

Rohr	Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	$v_{1/10}$	A	A^0	A^0_{XV}/A^0_{XVI}
XV	10—12	30. August 1926	3290	1	9,62	422	440	1,09
XVI	6—8	30. „ 1926	3400	1	9,07	385	403	

Q_{XV} ist 1,57 mal so groß als Q_{XVI}, A_{XV} nur 1,09 mal so groß als A_{XVI}. Die Ursache für das verschiedene Verhalten der beiden Röhren kann nur in verschiedener Beschaffenheit der Wände des Entladungsraumes liegen. Mithin führen diese Versuche zu dem Schluß, daß die Beschaffenheit jener Wände die Ammoniakbildung in weit höherem Maße als die Ozonbildung beeinflußt.

§ 7. Dieser Schluß bestätigt sich dadurch, daß bei einem und demselben Rohr verschiedene Wandbehandlung die Ammoniakbildung in weit höherem Maße als die Ozonbildung beeinflußt. Bei den folgenden Versuchen wurde der Entladungsraum das eine Mal mit Wasser, Alkohol und Äther (Behandlung 1), das andere Mal mit Chromschwefelsäure, darauf wieder mit Wasser, Alkohol und Äther (Behandlung 2) gereinigt.

Tabelle 4. Rohr XVI, $d = 0{,}8$.

Ammoniakbildung.

Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	v	Behandlung	$Q \cdot 10^4$	Q_2/Q_1
3—5	28. u. 30. August 1926	3380	6	4,19	1	0,207	1,35
13—14	1. September 1926	3710	10	6,20	2	0,280	

Ozonbildung.

Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	$v_{1/10}$	Behandlung	A	A^0	A^0_2/A^0_1
6—8	30. August 1926	3400	1	9,07	1	385	403	0,96
15—16	1. Sept. 1926	3610	1	9,04	2	371	386	

Rohr XVII, $d = 3{,}8$, $E = 10030$, $R = 565000$,
$R_Q = 4896$, $C_Q = 0{,}2165 \cdot 10^{-6}$ Far.

Ammoniakbildung.

Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	v	Behandlung	$Q \cdot 10^4$	Q_2/Q_1
28—29	8. Sept. 1926	3360	10	5,29	1	0,262	1,25
33—34	9. „ 1926	3030	10	5,92	2	0,325	

Ozonbildung.

Nr.	Datum	$I \cdot 10^6$	z	$v_{1/10}$	Behandlung	A	A^0	A_2^0/A_1^0
30—31	8. Sept. 1926	2160	1	12,0	1	800	839	1,0
35—36	9. „ 1926	1890	1	10,5	2	798	836	

Die veränderte Wandbehandlung hat die Ausbeute Q an Ammoniak um 30 Proz., die Ausbeute A an Ozon kaum geändert.

§ 8. Nach diesen Ergebnissen erwarteten wir eine beträchtliche Änderung der Ausbeute Q, wenn wir die Oberfläche des Entladungsraumes mit Flußsäure ätzten. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt, ein Einfluß der Ätzung war nicht festzustellen. Auch verhielt sich ein Siemensrohr aus Quarzglas nicht anders wie ein solches aus Glas (vgl. § 15).

§ 9. Die Prüfung der Frage, wie die Ausbeute Q von der Dicke d bzw. dem Volumen des Entladungsraumes abhängt, wird für die Ammoniakbildung dadurch erschwert, daß hier Q von der Wandbeschaffenheit im erheblichem Maße abhängt. Gleichwohl dürfte die folgende Tabelle den gewünschten Aufschluß geben.

Tabelle 5. Ammoniakbildung.

d	Q größter beob. Wert	Q kleinster beob. Wert	Zahl der Bestimmungen
0,8	0,321	0,192	11
3,8	0,326	0,198	5

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß ein Einfluß der Dicke des Entladungsraumes auf die Ausbeute Q bei der Ammoniakbildung, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr klein ist.

Dagegen ergibt sich aus den Tabellen 3 und 4 für die Ausbeute A bei Ozonbildung:

Tabelle 6. Ozonbildung.

d	A	$\bar{A}$	A^0	$\bar{A}^0$	$\bar{A}_{3,8}/\bar{A}_{0,8}$	$A^0_{3,8}/\bar{A}^0_{0,8}$
0,8	422	391	444	415		
	385		403			
	385		403			
	371				2,04	2,02
3,8	800	799	839	838		
	798		836			

Mithin ist A bzw. Q_{O_2} bei Ozonbildung für $d = 3{,}8$ ungefähr doppelt so groß, als für $d = 0{,}8$.

Ähnlich verhält es sich nach früheren Versuchen [1]) bei der Frequenz 50 Hertz, es ergab sich nämlich:

Tabelle 7. Ozonbildung. l. c. S. 246 und 248. $n = 50$.

d	E	A	$A_{2,5}/A_{1,0}$
1,0	9000	476	1,88
3,5	9830	894	

Diese Ergebnisse zusammen mit denen der § 6 und 7 führen zu dem Schluß, daß der Hauptsache nach die Ammoniakbildung an der Oberfläche, die Sauerstoffspaltung im Innern des Entladungsraumes erfolgt.

§ 10. Um diesen Schluß weiter zu bekräftigen, ließen wir zwei Siemenssche Röhren IX und X anfertigen, für beide war $d = 4{,}1$, aber in die Mitte des Entladungsraumes von X war, dessen Wänden parallel, ein Rohr eingesetzt und dadurch die Oberfläche des Entladungsraumes auf das Doppelte gebracht, während IX ohne Einlage blieb. Beide Röhren wurden in gleicher Weise, nämlich mit Natronlauge, Salpetersäure und Chromschwefelsäure behandelt. Es ergab sich:

Tabelle 8.

$E = 10030$, $R = 565000$, $R_Q = 4896$, $C_Q = 0{,}217 \cdot 10^{-6}$ Far.

13. September 1926.

Rohr	Nr.	$I \cdot 10^6$	$Q \cdot 10^4$	A	A^0	Q_X/Q_{IX}	A^0_X/A^0_{IX}
IX	38—39	2510	0,311	—	—		
	45—46	1580	—	755	791		
						1,67	1,05
X	40—41	2290	0,518	—	—		
	42—44	1450	—	792	831		

[1]) E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **32**, 245, 1925.

Die Oberflächenvergrößerung durch die Einlage hat Q auf das 1,67fache, A^0 nur auf das 1,05fache gebracht.

§ 11. Ferner wurden in den 4,1 mm dicken Entladungsraum eines Siemensschen Rohres 5,5 g Glaswolle gebracht, die Dicke der Fäden betrug im Mittel 0,0034 cm, ihre Oberfläche, wenn das spezifische Gewicht des Glases zu 2,5 angenommen wird, 2590 cm^2, ungefähr das 16fache der ganzen Oberfläche des Entladungsraumes. Der Apparat wurde mit Chromschwefelsäure, Wasser, Alkohol und Äther gespült.

Tabelle 9. Rohr XVIII, $d = 4{,}1$. Glaswolle im Entladungsraum. $E = 10030$, $R = 570000$, $R_Q = 10000$.

Datum	Nr.	$I \cdot 10^6$	$Q \cdot 10^4$	A
11. Oktober 1926	146	3350	0,587	—
12. „ 1926	147—151	1560	—	668

Es ist zu bemerken, daß der erste Versuch über Ammoniakbildung hier einen sehr kleinen Wert von $Q \cdot 10^4$, nämlich 0,07 ergab, daß aber bei den folgenden Versuchen $Q \cdot 10^4$ sehr schnell stieg und bei dem 11. Versuch den Wert 0,587 der Tabelle erreichte. Zum Vergleich ziehen wir das Verhalten des Rohres IX heran, welches bei 4,1 mm Dicke des Entladungsraumes nach Tabelle 8 für $Q \cdot 10^4$ den verhältnismäßig hohen Wert 0,311, für A 755 ergab. Durch die Wirkung der Glaswolle wäre danach Q auf das 1,9fache erhöht, A sogar auf das 0,9fache verkleinert.

§ 12. Die Versuche dieses Paragraphen betreffen die Beziehung der Ausbeute Q an Ammoniak zu dem Mischungsverhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff. Die Verunreinigungen der benutzten Gase beliefen sich bei Stickstoff auf etwa 0,5 Proz., wahrscheinlich an Sauerstoff, bei Wasserstoff auf etwa 0,2 Proz., wahrscheinlich an Stickstoff. Die Mischung der Gase wurde in Bomben vorgenommen, das gewünschte Mischungsverhältnis zunächst nach Druckmessung eingestellt, alsdann durch Gasanalyse genauer bestimmt. Im allgemeinen fanden die Versuche etwa 24 Stunden nach Herstellung der Mischungen statt. In den folgenden Tabellen ist der Prozentgehalt an Stickstoff durch ε bezeichnet.

Tabelle 10. Rohr XVII, $d = 3{,}8$. Druck 767 mm Quecksilber. Mittel aus Versuchen vom 15. und 18. Oktober 1926.

ε	31	47	61	68	74.5	80	90
$Q \cdot 10^4$	0,203	0,287	0,328	0,345	0,333	0,308	0,082

Optimum: $\varepsilon = 66$.

Tabelle 11. Rohr XVI, $d = 0{,}8$. Druck 758 mm. Mittel aus Versuchen vom 28. und 29. Oktober 1926.

ε	31	46	61	70	80	90
$Q \cdot 10^4$	0,117	0,161	0,189	0,190	0,167	0,061

Optimum: $\varepsilon = 65$.

Die Kleinheit der Q für Rohr XVI ist keineswegs dem kleinen d zuzuschreiben, dieses Rohr zeigte durchweg kleinere Werte Q als das Rohr XV von demselben d.

Fig. 1 gibt die graphische Darstellung dieser Versuche. Da die $Q - \varepsilon$-Kurven in der Nähe des Optimums ziemlich flach sind, kann auf genaue Bestimmung desselben nicht gerechnet werden. Wenn die Kurve in der Nähe des Optimums als kreisförmig zu betrachten ist, was sich aus dem Anblick der Kurve einigermaßen beurteilen läßt, so kann man die Lage des Optimums aus dem ihm benachbarten Teil der Kurve berechnen.

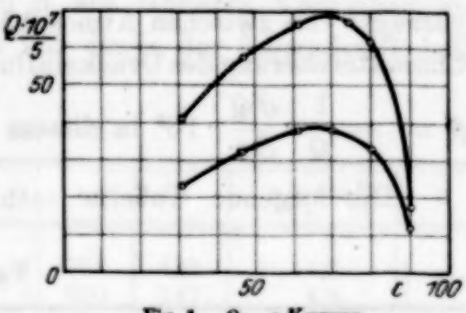


Fig. 1. $Q - \varepsilon$-Kurven.

Die folgende Tabelle enthält alle unsere Ergebnisse für das Optimum in einfachen Siemensröhren.

Tabelle 12. $d = 3{,}8$, $d = 0{,}8$. Metallapparat $d = 3{,}9$.

p	$\varepsilon_{opt.}$	p	$\varepsilon_{opt.}$	p	$\varepsilon_{opt.}$
767	66	758	65	766	71
227	60				
166	62				

Nach diesen Versuchen liegt das Optimum für Atmosphärendruck bei 65 bis 71 Proz. Stickstoff und ändert seinen Betrag nur unbedeutend, wenn der Druck auf 200 mm erniedrigt wird.

Wir haben auch einige Versuche über die Lage des Optimums bei Glaswolle im Entladungsraum angestellt.

Tabelle 13. Rohr XVIII. Glaswolle im Entladungsraum. Versuche vom 3. und 4. November 1926.

ε	46	61	70	80	90
$Q \cdot 10^4$	0,431	0,531	0,590	0,626	0,561

Das Optimum ist hier etwas nach höherem Stickstoffgehalt verschoben und liegt ungefähr bei $\varepsilon = 80$. Der im Optimum hier gefundene

Wert von Q ist der höchste, den wir für Ammoniakbildung beobachtet haben.

Buch Andersen[1]) untersuchte die Ammoniakbildung durch den Stoß von Elektronen, welche an einem glühenden Wolframdraht ausgelöst und in einem elektrischen Felde beschleunigt wurden. Bei Drucken unterhalb 0,5 mm fand er das Optimum bei über 90 Proz. Stickstoff.

§ 13. Den Einfluß des Druckes auf die Ausbeute Q bei Ammoniakbildung haben wir für verschiedene Werte von d und ε untersucht, vorzugsweise zwischen Atmosphärendruck und 200 mm Quecksilber. Zur Charakterisierung des Druckeinflusses benutzen wir den Mittelwert der Größe $\beta = -\frac{1}{Q} \cdot \frac{\partial Q}{\partial p} \cdot 10^3$ in diesem Intervall.

Die folgende Tabelle enthält vier diesbezügliche Versuchsreihen.

Tabelle 14.

Rohr	Datum	d	ε	p	$Q \cdot 10^4$	β
VIII	11. März 1926	0,7	50	790	0,188	1,17
				200	0,091	
XV	5. Nov. 1926	0,8	61	766	0,260	0,69
				189	0,173	
			70	766	0,285	0,70
				180	0,188	
			80	766	0,260	0,69
				199	0,175	
XVII	3. August 1926	3,8	31	752	0,169	1,08
				192	0,090	
			61	752	0,239	1,17
				194	0,122	
			74,5	752	0,229	1,24
				184	0,108	
IX	27. April 1926	4,1	50	769	0,353	0,97
				197	0,200	

Es wurde stets der Versuch bei kleinerem Druck durch zwei Versuche bei Atmosphärendruck eingeschlossen und aus diesen das Mittel genommen. Die Ausbeute Q ergibt sich mit abnehmendem Druck abnehmend, zwischen Atmosphärendruck und 200 mm Quecksilber um 0,07 bis 0,12 Proz. pro Millimeter Quecksilber. Wir haben indessen in einem Fall Q in diesem Intervall beinahe unabhängig vom Druck gefunden, nämlich:

[1]) E. Buch Andersen, ZS. f. Phys. 10. 54. 1922.

Tabelle 15. Rohr XVI, $d = 0{,}8$. 1. November 1926.

t	p	$Q \cdot 10^4$
46	757	0,160
	192	0,155
61	757	0,183
	190	0,181
70	761	0,193
	191	0,197

Für Sauerstoffspaltung ergibt sich β aus früheren Versuchen von uns[1]). Der zitierten Arbeit entnehmen wir die in der folgenden Tabelle verwerteten Daten.

Tabelle 16.

l. c.	n	d	E	p	A	$Q_{O_2} \cdot 10^4$	β
S. 246, Reihe Ic . . .	50	1	9000	767	483	14,0	1,9
				200	147	4,3	
S. 248, Reihe IIIb . .	50	3,5	9830	735	904	26,1	1,6
				203	336	9,7	
S. 251, Reihe IVc . .	500	1,5	7180	764	578	16,7	1,7
				205	199	5,8	

Für $n = 500$ sind unter A die Werte von A^0 angegeben. Hiernach ist β für Sauerstoffspaltung 1,6 bis 1,9, ungefähr 1,7 mal so groß als nach Tabelle 13 für Ammoniakbildung.

§ 14. Vergleichen wir nun für Atmosphärendruck die Ausbeute für Ammoniakbildung und für Sauerstoffspaltung. Indem $Q \cdot 10^4$ für Ammoniakbildung in einfachen Siemensschen Röhren zwischen 0,19 und 0,32 und von d unabhängig gefunden wurde, ergibt sich aus Tabelle 16 $Q \cdot 10^4$ für Sauerstoffspaltung bei $d = 1$ mm 44- bis 74-, bei $d = 3{,}5$ mm 82- bis 137 mal so groß als für Ammoniakbildung, für die anderen bisher untersuchten Reaktionen im Siemensrohr ist Q von der gleichen Größenordnung wie für Sauerstoffspaltung. Die Ausbeute Q hat also für die Ammoniakbildung einen exzeptionell kleinen Wert.

§ 15. Theoretisches. Bei der theoretischen Betrachtung der Versuchsergebnisse gehen wir von der Annahme aus, daß die chemische Wirkung bei der stillen Entladung auf Ionenstößen beruht, wobei nach früheren Erörterungen bei kleinen Drucken nur Elektronenstöße in Betracht kommen.

Daß die Ammoniakbildung im Gegensatz zur Ozonbildung hauptsächlich nur an der Oberfläche des Entladungsraumes erfolgt, könnte

[1]) E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **32**, 245, 1925.

verschiedene Ursachen haben. Für die Spaltung von O_2 sind nach Warburg[1]) ungefähr 140 kcal pro Mol, entsprechend einem Ionenpotential von 6,1 Volt, nach späteren Forschern[2]) bis 184 (8 Volt), neuerdings nach Hogness und Lunn[3]) 150 (6,5 Volt) erforderlich, für die Spaltung von N_2 aber erheblich mehr, nämlich nach Sponer[4]) und Hund[5]) 11 bis 12 Volt; nach Kondratjew[6]) soll sogar Spaltung von N_2 in die Atome nur durch Ionenstöße von über 30 Volt erfolgen. Bei der stillen Entladung aus metallischen Spitzen ist nun der Potentialgradient am größten in unmittelbarer Nähe der Spitze[7]), und es ist anzunehmen, daß dementsprechend bei den Entladungen im Siemensrohr der Potentialgradient und damit das Ionenpotential am größten in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ist. So erscheint es möglich, daß das zur N_2-Spaltung erforderliche hohe Ionenpotential nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Entladungsraumes erreicht wird.

Es scheint indessen eine andere Auffassung den Tatsachen mehr zu entsprechen. Im Gegensatz zur Ozonbildung ist nämlich die Ammoniakbildung bei Zimmertemperatur ein Vorgang, der von selbst eintreten kann, da bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck im Gleichgewicht weniger als 2 Proz. des maximal möglichen Ammoniaks dissoziiert sind und bei den Versuchen bei Atmosphärendruck nur etwa $^1/_{2000}$ des maximal möglichen Ammoniaks gebildet wurden. Die Ammoniakbildung ist also ein Vorgang, der durch die Ionenstöße ausgelöst oder katalysiert wird. Es ist nun bekannt, daß Gasreaktionen durch feste Oberflächen sehr wirksam katalysiert werden. Faraday[8]) entdeckte die langsame Vereinigung von Knallgas an Platinoberflächen. V. Meyer und seine Mitarbeiter Krause und Askenasy[9]) beobachteten, daß Knallgas unterhalb der Explosionstemperatur, welche sie für ruhendes Gas unterhalb 606° C, in strömendem Gas höher fanden, langsam an Glasoberflächen verbrennt. Aber die Geschwindigkeit dieser Reaktion war außerordentlich wechselnd, mochte die Glasoberfläche glatt oder geätzt, vor Licht geschützt sein

---

[1]) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1916, S. 329.

[2]) M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 441, 1921; H. Senftleben, ebenda **37**, 544, 1926; H. Sponer, Die Naturwissensch. **14**, 275, 1926.

[3]) T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. (2) **27**, 732, 1926.

[4]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

[5]) F. Hund, ebenda S. 296.

[6]) V. Kondratjew, ebenda **38**, 346, 1926.

[7]) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **2**, 297ff., 1900.

[8]) M. Faraday, Ostwalds Klassiker Nr. 87.

[9]) A. Krause und V. Meyer, Liebigs Ann. **264**, 85—116, 1891; P. Askenasy und V. Meyer, ebenda **269**, 49—72, 1892.

oder nicht, ohne daß eine hierfür verantwortliche Änderung in der Beschaffenheit der Glasoberfläche zu finden war. Es wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß die katalytische Wirkung nicht der Glasoberfläche als solcher zukommt, sondern von kleinen Substanzmengen herrührt, welche in verschiedenem Betrage gegenwärtig sind, und es ist zu bemerken, daß nach O. Warburg[1]) die von ihm entdeckte katalytische Wirkung der Blutkohle auf Oxydationsvorgänge durch eine minimale Quantität von Eisen entsteht. Bodenstein[2]) beobachtete die Katalyse von strömendem Knallgas an Porzellanwänden bei 600° C, Bodenstein und Ohlmer[3]) die Katalyse von Kohlenoxydknallgas an Quarzglas bei 230 bis 308° C, Bodenstein und Kranendieck[4]) den katalytischen Zerfall von Ammoniak an Quarzglas und Quarzglaswolle bei 780 bis 880° C, Temperaturen, bei welchen das Ammoniak im Gleichgewicht fast völlig dissoziiert ist.

Von diesen Fällen unterscheidet sich der uns vorliegende dadurch, daß die Katalyse hier nicht durch die feste Oberfläche für sich, sondern an ihr unter der Wirkung der Ionenstöße herbeigeführt wird. Im übrigen entspricht die von uns beobachtete wechselnde katalytische Oberflächenwirkung (§ 6 und 7) sowie die Einflußlosigkeit der Ätzung (§ 8) durchaus den Beobachtungen von V. Meyer und seinen Mitarbeitern.

Nach beiden Auffassungen läßt sich die kleine Ausbeute bei der Ammoniakbildung im Vergleich zur Ozonbildung leicht verstehen. Ist nämlich u die mittlere Geschwindigkeit der wirksamen Ionen, n ihre Zahl in der Volumeneinheit, so ist die Zahl Z_S der Stöße auf die Oberfläche S pro Sekunde $u.\ n.\ S$ oder $^1/_4\ u.\ n.\ S$, je nachdem die Geschwindigkeit u senkrecht zur Oberfläche oder auf alle Richtungen gleichförmig verteilt ist; dagegen die Zahl Z_V der Stöße im Volumen V pro Sekunde gleich $n \cdot \frac{u}{\lambda} \cdot V$, wo λ die mittlere Weglänge der wirksamen Ionen. Indem angenähert $V = d\,.\,S$, wird $Z_S/Z_V = \lambda/d$ oder $^1/_4\ \lambda/d$. Je nachdem man für λ die mittlere Weglänge der H_2-Molekeln ($17{,}1\,.\,10^{-5}$ mm) oder der N_2-Molekeln ($9{,}17\,.\,10^{-5}$ mm) bei 20° und Atmosphärendruck annimmt, erhält man

d (mm)	λ/d (H_2)	λ/d (N_2)
1	0,000 170	0,000 092
4	0,000 043	0,000 023

[1]) O. Warburg und W. Brefeld, Biochem. ZS. **145**, 461, 1924.
[2]) M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **29**, 689, 1899.
[3]) M. Bodenstein und F. Ohlmer, ebenda **53**, 166, 1901.
[4]) M. Bodenstein und F. Kranendieck, Nernst-Festschrift 1912, S. 99.

Wird, für tieferen Druck, die $4\sqrt{2} = 5{,}64$ mal so große Weglänge der Elektronen angenommen, so werden diese Zahlen 5,64 mal so groß. Im ersten Falle läge λ/d zwischen 23 und 170 Millionstel, im zweiten Falle zwischen 128 und 959 Millionstel. Obgleich nicht bekannt ist, welcher Bruchteil aller Ionenstöße in jedem Falle wirksam ist, so machen doch diese Zahlen die kleine Ausbeute bei der Ammoniakbildung im Vergleich zur Ozonbildung verständlich.

Was den Einfluß des Druckes anlangt (§ 13), so ist für die kleinen Drucke, bei welchen nur Elektronenstöße wirken, Q für Sauerstoffspaltung, wie früher gezeigt[1]), dem Druck proportional, weil λ dem Druck umgekehrt proportional ist. Für die Ammoniakbildung kommt, wie oben gezeigt, λ nicht in Betracht und Q würde für kleinere Drucke vom Druck unabhängig sein, wenn dieser nicht die katalytische Wirkung der Wände beeinflußte.

§ 16. Man könnte meinen, daß andere Reaktionen im Siemensrohr, bei welchen die Ionenstöße ebenfalls katalytisch wirken, sich ebenso wie die Ammoniakbildung verhalten. Das ist indessen nicht der Fall. Die früher beobachtete Bildung von Jodwasserstoff aus den Elementen[2]) ist nämlich auch ein katalytischer Vorgang, da die Dissoziation des JH im Gleichgewicht unter den Bedingungen jener Versuche verschwindend klein ist. Daß trotzdem die Wirkung hauptsächlich auf das Innere des Entladungsraumes ausgeübt wird, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Ausbeute Q hier von derselben Größenordnung wie bei der Ozonbildung ist. Wir haben indessen direkte Versuche über diese Frage angestellt. Ein Strom von Bombenwasserstoff belud sich, durch Jod hindurchgeschickt, mit Joddampf von dem der Zimmertemperatur von 22°C entsprechenden Sättigungsdruck. Die Geschwindigkeit w des Stromes wurde so groß gewählt, daß die zersetzende Wirkung des Stromes auf das gebildete JH zu vernachlässigen war, sonst wurden die Versuche so angestellt, wie l. c. beschrieben. Um zu entscheiden, ob die Wirkung auf das Innere oder auf die Oberfläche des Entladungsraumes ausgeübt wird, benutzten wir die Methode des § 10, verglichen nämlich die Ausbeute Q für die beiden Röhren IX und X, von denen X mit einer Einlage versehen war.

Nr. 261 bis 264 zeigen, daß Steigerung der Geschwindigkeit w von 4,5 auf 7,6 Liter/Min. Q noch erhöht, weitere Steigerung auf 10,3 aber

[1]) E. Warburg, ZS. f. Phys. **32**, 261, 1925.
[2]) E. Warburg, ebenda **21**, 372, 1924.

nicht mehr. Die Geschwindigkeit 7,6 ist also hinreichend, um die JH-Zersetzung zu verhindern.

Tabelle 17. JH-Bildung. Rohr IX und X, $d = 4{,}1$.

Datum	Rohr	Nr.	w Liter/Min.	$I \cdot 10^6$	$Q_{JH} \cdot 10^4$
11. Nov. 1926	IX	261	7,6	723	13,8
		262	4,5	740	13,0
		263	7,6	725	13,9
		264	10,3	748	13,8
	X	265	7,6	554	14,9
		266	7,6	563	15,1

Q_{JH} bedeutet gebildete Mol JH pro Coulomb.

Die Versuche zeigen, daß durch die Einlage Q von 13,9 auf 15, also im Verhältnis 1 : 1,08 erhöht wird, nach § 10 erhöhte sie Q für Ozonbildung im Verhältnis 1 : 1,05, für Ammoniakbildung im Verhältnis 1 : 1,67. Die Wirkung der Einlage auf die JH-Bildung entspricht also der Wirkung auf Ozon-, nicht auf Jodwasserstoffbildung.

Ferner variierten wir die Dicke d des Entladungsraumes.

Tabelle 18. JH-Bildung. Rohr XIII, $d = 1{,}3$.

Datum	w	$I \cdot 10^6$	$Q_{JH} \cdot 10^4$
12. Nov. 1926	8,7	813	8,20
	9,3	1028	8,14

Aus Tabelle 17 und 18 ergibt sich eine bedeutende Zunahme des Q mit d, $Q_{JH} \cdot 10^4$ wächst von 8,2 auf 13,9, wenn d von 1,2 auf 4,1 erhöht wird, während für Ammoniakbildung Q von d unabhängig ist (§ 9). Die Jodwasserstoffbildung wird also durch Stöße im Innern katalysiert.

Dem Elektrophysik-Ausschuß danken wir für die zu der vorstehenden Arbeit gewährte Beihilfe.

Zur Theorie des photoelektrischen Effekts.

Von G. Wentzel in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. November 1926.)

Schrödingers wellenmechanische Formeln zur Dispersionstheorie enthalten eindeutige Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des Photoeffekts. Im folgenden wird insbesondere die Absorption der Röntgenstrahlen untersucht (Zusammenfassung am Schluß).

§ 1. Allgemeines. In seiner vierten Mitteilung zur Wellenmechanik behandelt Schrödinger[1]) den Einfluß einer Lichtwelle auf ein Atom nach der Störungstheorie. Zu der Eigenschwingung, welche dem Anfangszustand des Atoms entspricht, treten als Störungen (als „erzwungene Schwingungen") sämtliche übrigen Eigenschwingungen des Atoms hinzu, sofern sie mit der Anfangsschwingung kombinieren können, und zwar (wegen der „Resonanznenner") mit um so stärkerer Amplitude, je enger die anregende Frequenz der betreffenden Kombinationsfrequenz benachbart ist. Während Schrödinger sogleich zur Diskussion des „wellenmechanischen Dipolmomentes" übergeht, das für die Dispersionstheorie maßgebend ist, interessieren wir uns hier für die gestörten Eigenschwingungen selber.

Die Quadrate der Koeffizienten, mit denen die verschiedenen Eigenschwingungen in der gestörten Schwingung auftreten, bedeuten offenbar Wahrscheinlichkeiten von Anregungsprozessen. Gehen wir gleich zu dem interessanteren Fall über, daß das primäre $h\nu$ die Ionisationsenergie des Atoms übertrifft, so gehört die (nach Ausweis des Resonanznenners) am stärksten angeregte Schwingung zum kontinuierlichen Spektrum, entspricht also photoelektrischen Prozessen. In der Tat verhalten sich die dem kontinuierlichen Spektrum angehörenden Eigenfunktionen ψ in großen Kernabständen r wie $\frac{\cos(kr-\alpha)}{r}$; eine derartige Kugelwelle bedeutet aber in der von Born[2]) gegebenen Interpretation einen stationären radial gerichteten Elektronenstrom.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.
[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863; **38**, 803, 1926.

In Gleichung (1) schreiben wir nach Schrödinger [l. c., Formeln (12) und (14')] die gestörte Schwingung an, indem wir die diskreten Eigenwerte gleich als unwichtig beiseite lassen[1]):

$$\psi = u(x, E_0)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_0)t} + \frac{1}{2}\int \frac{dE'\, a(E_0, E')\, u(x, E')}{E_0 + h\nu - E'} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_0 + h\nu)t} \cdot \quad (1)$$

Hier bedeuten $u(x, E_0)$ und $u(x, E')$ die (auf 1 normierten) Eigenschwingungen, die dem Grundzustand und dem angeregten Zustand entsprechen; $a(E_0, E')$ ist die betreffende Partialschwingung des elektrischen Moments des Atoms (nach der Wellenmechanik), skalar multipliziert mit der elektrischen Feldstärke der Lichtwelle [vgl. Formel (7), S. 580]. Die Energien E haben wir so normiert, daß für das freie Elektron $E = \frac{m}{2}v^2$ wird; dann ist die Frequenz der Materiewelle nach de Broglie gleich

$$\frac{mc^2}{h\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \simeq \frac{mc^2 + E}{h}$$

anzusetzen.

Der Koeffizient $\frac{a(E_0 E')}{E_0 + h\nu - E'}$, mit welchem die Eigenschwingung $u(x, E')$ in (1) auftritt, ist offenbar maßgebend für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photoelektron mit der Energie E' austritt. Dies scheint auf den ersten Blick dem Einsteinschen Gesetz zu widersprechen, da die Energie

$$E = E_0 + h\nu \quad (2)$$

zwar überwiegend, aber doch nicht allein unter den Photoelektronen vorkommt. Man muß aber bedenken, daß, wenn die Primärwelle ein wenig gedämpft ist (vgl. § 5), die Abweichungen von (2) praktisch nur im Bereich der wahren Linienbreite des Lichtes vorkommen; sie sind also tatsächlich ganz im Sinne des Einsteinschen Gesetzes.

Übrigens divergiert das Integral (1) offensichtlich bei $E' = E_0 + h\nu$, wenn man nicht mit dem Integrationsweg ein wenig in die komplexe E'-Ebene ausweicht, und zwar entweder in die positiv- oder in die negativ-imaginäre Halbebene. Die hierdurch entstehende Zweideutigkeit hat, wie in § 3 näher ausgeführt wird, einen ganz bestimmten physikalischen Sinn. Der Integrand in (1) stellt nämlich eine stehende

[1]) Wir lassen auch den Term von der Frequenz $\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_0 - h\nu)$, welcher der negativen Einstrahlung entspricht, beiseite, weil er für das kontinuierliche Spektrum nicht in Betracht kommt.

Schwingung dar, die man in eine konvergierende und eine divergierende Welle zerlegen kann. Bei der Integration wird nun je nach der Wahl des Integrationsweges eine der beiden Wellen unterdrückt. Da physikalisch nur die auslaufende Welle einen Sinn hat, wählen wir immer den Integrationsweg durch die positiv imaginäre Halbebene.

Soll $|\psi|^2$ die wahre mittlere Dichte der elektrischen Ladung (in Elementarquanten pro ccm) angeben, so muß ψ erst mit einem konstanten Faktor versehen werden, derart, daß

$$\int d\tau\, |\psi|^2 = 1$$

wird. Hier stellt sich aber nun die Schwierigkeit ein, daß das Raumintegral von $|\psi|^2$ divergiert, da ja $u(x, E)$ im Unendlichen nur wie $\frac{\cos kr}{r}$ verschwindet. Der Grund für dieses Versagen der Theorie ist offenbar darin zu suchen, daß die Rückwirkung der emittierten ψ-Strahlung auf das Atom, d. h. die Verarmung des Atominnern an elektrischer Ladung (im Sinne von Schrödinger), noch nicht in die Theorie eingearbeitet ist. In Wirklichkeit wird nämlich die emittierte ψ-Welle bei Beginn der Beleuchtung einsetzen und dann infolge jener Verarmung exponentiell abklingen[1]), so daß das Raumintegral sehr wohl konvergieren wird. Dieser Dämpfungsvorgang wird in § 5 eingehend untersucht werden. Im folgenden wollen wir zunächst die Lichtintensität immer so klein annehmen, daß das Störungsglied in (1) klein gegen das Hauptglied ist, d. h. daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron sich außerhalb des Atoms aufhält, $\ll 1$ ist; dann ist der Normierungsfaktor einfach

$$\int d\tau\, |u(x, E_0)|^2 = 1.$$

§ 2. Die Richtungsverteilung der Photoelektronen. Die Formel (1) soll jetzt auf den Fall des H-Atoms angewendet werden. Die daraus gewonnenen Resultate werden auch in vielen anderen („wasserstoffähnlichen") Fällen noch gültig sein, z. B. für Elektronen im Atominnern, solange ihre Wechselwirkung klein gegen ihre Energie im Zentralfeld ist. Wir führen ein Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ ein, dessen Achse dem elektrischen Feldvektor der Lichtwelle parallel ist.

Als Ausgangszustand sei zunächst ein S-Term ($l = m = 0$) gewählt. Nach der bekannten Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ kombiniert dieser

[1]) Bis die fehlenden Elektronen ersetzt sind.

nur mit P-Termen ($l' = 1$); außerdem kommt für den Koeffizienten $a(E_0, E')$ in (1) nur die π-Komponente in Betracht, für welche die Auswahlregel $\Delta m = 0$ gilt. Es werden also von $l = m = 0$ aus lediglich die Eigenschwingungen $l' = 1$, $m' = 0$ angeregt; das gilt sowohl für das diskrete wie für das kontinuierliche Eigenwertspektrum.

Die Richtungsabhängigkeit dieser Eigenschwingungen $l' = 1$, $m' = 0$ ist aber einfach durch die erste Legendresche Kugelfunktion gegeben:

$$P_1(\cos\vartheta) = \cos\vartheta,$$

d. h. es ist einfach

$$u(x, E') = f(r, E') \cdot \cos\vartheta. \tag{3}$$

Nach (1) ist also auch ψ außerhalb des Atoms, wo die Ausgangsschwingung $u(x, E_0)$ abgeklungen ist, gleich einer Funktion von r multipliziert mit $\cos\vartheta$, und die Intensität des Photostromes, bzw. die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photoelektrons pro Einheit des Öffnungswinkels ist also proportional $\cos^2\vartheta$. Die Emission ist also am stärksten parallel zum elektrischen Lichtvektor.

Bei anderen Ausgangstermen ist die Überlegung etwas umständlicher, wegen der Verdopplung der Kombinationen ($\Delta l = +1$ und -1) und wegen der verschiedenen m-Werte des Ausgangsterms. Das Resultat ist aber trotzdem das gleiche wie bei S-Termen, sofern man nur über die verschiedenen m-Werte mittelt. Der Gang der Rechnung sei kurz skizziert. Die angeregten Schwingungen können mit den „zugeordneten Kugelfunktionen" $P_l^m(\cos\vartheta)$ folgendermaßen geschrieben werden:

$$u(x, E', l', m') = f(r, E') \sqrt{(2l'+1)\frac{l'-m'!}{l'+m'!}}\, P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta)\, e^{i m' \varphi},$$

wo die Funktion $f(r, E')$ nicht mehr (oder nicht wesentlich) von l' und m' abhängt (vgl. die in § 3 benutzte asymptotische Darstellung). Für die π-Komponente der Kombination $l, m \to l', m'$ liefern bekannte Formeln:

$$\begin{aligned} a(E_0\, l\, m, E'\, l'\, m') &= 0 \quad \text{für} \quad m' \neq m \\ &= 0 \quad \text{für} \quad m' = m,\ |l' - l| \neq 1 \\ &= f(E_0, E') \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{l^2 - 1/4}} \quad \text{für} \quad m' = m,\ l' = l - 1 \\ &= f(E_0, E') \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(l+1)^2 - 1/4}} \quad \text{für } m' = m,\ l' = l + 1. \end{aligned}$$

Durch Zusammenfassung der beiden Übergänge $l' = l \pm 1$ wird die Amplitude von ψ (1):

$$\psi = f(r, E_0, \nu) \left\{ \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{l^2 - 1/4}} \cdot \sqrt{(2l-1)\frac{l-1-m!}{l-1+m!}}\, P^m_{l-1}(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi} \right.$$
$$\left. + \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(l+1)^2 - 1/4}} \cdot \sqrt{(2l+3)\frac{l+1-m!}{l+1+m!}}\, P^m_{l+1}(\cos\vartheta)\, e^{i m \varphi} \right\}.$$

Durch Anwendung der Formel:

$$(l+m)\, P^m_{l-1}(\cos\vartheta) + (l+1-m)\, P^m_{l+1}(\cos\vartheta) = (2l+1)\, P^m_l(\cos\vartheta) \cdot \cos\vartheta$$

erhält man:

$$\psi = f(r, E_0, \nu) \cdot \sqrt{2l+1} \cdot \sqrt{\frac{l-m!}{l+m!}}\, P^m_l(\cos\vartheta) \cdot \cos\vartheta \cdot e^{i m \varphi}.$$

Geht man nun zum Quadrat des absoluten Betrages über und mittelt über alle Werte $m = -l, \ldots, +l$, so tritt die Summe

$$\sum_m \frac{l-m!}{l+m!} \left[P^m_l(\cos\vartheta)\right]^2$$

auf, welche nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen den Wert 1 hat [1]), und es folgt schließlich:

$$\overline{|\psi|^2} = f^2(r, E_0, \nu) \cdot \cos^2\vartheta, \qquad (4)$$

wie oben behauptet wurde.

Tatsächlich beweisen die Messungen von Bubb [2]) und Kirchner [3]), welche die von linear polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen in der Wilsonkamera untersuchten, eine starke Konzentration der Emissionsrichtungen parallel dem elektrischen Vektor. Nach den von beiden Autoren gegebenen Kurvendarstellungen ist die Konzentration sogar noch stärker ausgeprägt, als es dem $\cos^2\vartheta$-Gesetz entsprechen würde; doch nähern sich die neuesten von Herrn Kirchner erhaltenen Kurven [4]) bereits sehr stark der $\cos^2$-Kurve, und es ist nach seiner Meinung [5]) nicht ganz ausgeschlossen, daß die noch verbleibenden Abweichungen auf subjektiven Fehlern beruhen [6]). Im Einklang mit der

[1]) Vgl. die ähnliche Verwendung dieses Theorems bei Unsöld (Diss. München 1926).

[2]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924.

[3]) F. Kirchner, Phys. ZS. **27**, 385, 1926.

[4]) Projiziert auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung, September 1926.

[5]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung.

[6]) Es ist wohl kaum anzunehmen, daß die geringe Mitwirkung nichtwasserstoffähnlich gebundener Elektronen (z. B. bei O_2, N_2) die Verteilung (4) wesentlich modifiziert.

Theorie ist auch die von Kirchner hervorgehobene Unabhängigkeit der Richtungsverteilung von der Bindungsenergie E_0.

Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß die Richtung maximaler photoelektrischer Emission nicht genau parallel dem elektrischen Vektor ist, sondern etwas in der Strahlrichtuug vorgeneigt ist. Diese Asymmetrie ist schon verschiedentlich mit dem Impuls der absorbierten Primärstrahlung in Zusammenhang gebracht worden. Dieser kommt hier aber nicht in Rechnung, da wir ja den magnetischen Anteil der Lichtwelle außer acht gelassen haben; in diesem Punkt bedarf die Theorie also der Ergänzung.

§ 3. Der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen[1]: *K*-Schale. Zur Abschätzung der in Gleichung (4) noch unbestimmt gelassenen Funktion von r, E_0 und ν sind eingehendere Rechnungen notwendig. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall des H-Atoms im Grundzustand $1\,S$ ($n = 1$, $l = m = 0$), bzw. eines Elektrons der „*K*-Schale" in einem komplizierten Atom. Indem wir die Gesamtzahl der austretenden Photoelektronen berechnen und ihre Energie mit der Energie der einfallenden Lichtwelle vergleichen, bestimmen wir den Absorptionskoeffizienten des Lichtes in den betreffenden Medien, wenigstens soweit die *K*-Schale daran beteiligt ist.

Zunächst sind die Eigenfunktionen des anfänglichen und des angeregten Zustandes in ihrer Abhängigkeit von r anzusetzen. Nach Schrödinger[2]) ist die Grundschwingung des H-Atoms (auf 1 normiert):

$$u(x, E_0) = \sqrt{\frac{k_0^3}{\pi}} \cdot e^{-k_0 r}, \qquad k_0 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{-2mE_0}. \tag{5}$$

Die dem kontinuierlichen Spektrum angehörenden Eigenschwingungen sind bisher nicht explizite angegeben worden; wir benutzen die für große r geltende asymptotische Darstellung[3]):

$$\left.\begin{aligned} u(x, E') &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{3k'}{E'}} \cdot \frac{\cos(k'r - \alpha)}{r} \cdot \cos\vartheta, \\ k' &= \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Indem wir diese asymptotische Darstellung bis zum Kerne $r = 0$ hinab verwenden, begehen wir natürlich einen Fehler; da sich aber (auch bei

[1]) Eine vom Korrespondenzprinzip ausgehende Behandlung dieses Gegenstandes rührt von H. A. Kramers her (Phil. Mag. **46**, 836, 1923).

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926, Gleichung (18).

[3]) Derselbe, ebenda, Gleichung (17).

der Normierung) keine Konvergenzschwierigkeiten einstellen, wird dieser Fehler nicht groß sein. Tatsächlich gilt die Formel (6) sehr genau bis tief in die „K-Schale" hinein, wenn das primäre $h\nu$ groß gegen die K-Ablösungsarbeit $|E_0|$ ist; in der klassischen Mechanik heißt das, daß die den Schwingungen (6) entsprechenden Hyperbelbahnen sehr tief in die K-Schale eindringen und daß ihre Geschwindigkeit v bis nahe zu ihrem Perihel konstant $= \sqrt{\frac{2E'}{m}}$ ist; dann ist auch die de Broglie sche Wellenlänge $\frac{h}{mv} = \frac{2\pi}{k'}$ bis in diese Kernnähe konstant, entsprechend Gleichung (6). Der von uns begangene Fehler ist also wohl nicht ernster als derjenige, den man bei der Theorie der Beugungserscheinungen nach dem Huyghensschen Prinzip zu begehen pflegt, indem man die Grenzbedingungen am Schirmrande außer acht läßt. — Die Konstante in (6) ist so bestimmt, daß die von H. Weyl[1]) angegebene Normierungsbedingung erfüllt ist:

$$\frac{1}{\Delta E}\cdot\int dr r^2\int\sin\vartheta d\vartheta\int d\varphi\left[\int_E^{E+\Delta E} dE\, u(x,E)\right]^2$$

$$= \frac{2}{\pi}\cdot\frac{1}{\Delta k}\cdot\int_0^\infty dr\left[\int_k^{k+\Delta k} dk\cos(kr-\alpha)\right]^2 = 1.$$

Die Phasenkonstante α in (6), die noch von E' abhängen kann, müssen wir unbestimmt lassen.

Jetzt kann die in (1) eingehende Funktion $a(E_0, E')$ bestimmt werden. Nach Schrödinger [l. c. Gleichung (15) bzw. (15')] ist, wenn die Lichtamplitude mit F bezeichnet wird:

$$\left.\begin{aligned} a(E_0,E') &= \int dr r^2\int d\vartheta\sin\vartheta\int d\varphi\,(Fer\cos\vartheta)\,u(x,E_0)\,u(x,E') \\ &= \frac{8\pi}{3}Fe\cdot\sqrt{\frac{k_0^3}{\pi}}\cdot\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{3k'}{E'}}\cdot\frac{\cos\alpha\cdot(k_0^3-3k_0k'^2)+\sin\alpha\cdot(3k_0^2k'-k'^3)}{(k_0^2+k'^2)^3}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Nehmen wir

$$|E'| \gg |E_0|, \qquad k' \gg k_0$$

an und setzen

$$\cos\alpha = A, \qquad \sin\alpha = B, \qquad (8)$$

so folgt:

$$a(E_0,E') = -\frac{4}{\sqrt{3\pi}}Fe\sqrt{\frac{k_0^3k'}{E'}}\left(\frac{3Ak_0}{k'^4}+\frac{B}{k'^3}\right). \qquad (9)$$

[1]) Vgl. E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 281, 1926; Gleichung (44).

Die Funktion ψ interessiert uns nur außerhalb des Atoms, wo die Grundschwingung $u(x, E_0)$ bereits abgeklungen ist, also nach (1):

$$\psi = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{dE' \cdot a(E_0, E')\, u(x, E')}{E_0 + h\nu - E'} e^{i\omega t}, \quad \omega = \frac{1}{h}(mc^2 + E_0 + h\nu). \tag{10}$$

Wie schon in § 1 erwähnt, muß man hier die stehende Welle $u(x, E')\, e^{i\omega t}$ (6) in eine ein- und auslaufende Welle zerlegen:

$$\psi = \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \cdot \frac{\cos\vartheta}{r} \int_0^\infty \frac{dE'\, a(E_0, E')}{E_0 + h\nu - E'} \sqrt{\frac{k'}{E'}} \left(e^{i(k'r + \omega t - \alpha)} + e^{i(-k'r + \omega t + \alpha)}\right),$$

$$k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'}.$$

Zur Vermeidung der singulären Stelle bei $E' = E_0 + h\nu$ sollte nach der in § 1 (S. 576) getroffenen Verabredung der Integrationsweg ein wenig in die positiv imaginäre Halbebene ausgebogen werden. Nun wird man zur Abschätzung des Integrals nach wohlbekanntem Verfahren den Integrationsweg durch Hinzunahme von Kurvenstücken, längs welchen der Integrand nur sehr kleine Werte annimmt, zu einem geschlossenen Wege erweitern. Dabei muß man sich offenbar für die divergierende Welle ($e^{i(-k'r + \omega t)}$) in die negativ imaginäre, für die konvergierende Welle ($e^{i(+k'r + \omega t)}$) in die positiv imaginäre Halbebene begeben. Der erstere Integrationsweg umläuft, wegen obiger Verabredung, den Pol $E' = E_0 + h\nu$, der letztere nicht[1]). Folglich bleibt nur die auslaufende Welle übrig:

$$\psi = \frac{i}{4}\sqrt{\frac{3k}{E}}\, a(E_0, E)\, \frac{\cos\vartheta}{r}\, e^{i(-kr + \omega t + \alpha)}.$$

Hier ist entsprechend (2) gesetzt:

$$E = E_0 + h\nu, \qquad k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}. \tag{11}$$

Mit (9) folgt schließlich:

$$\psi = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} F e\, \frac{k_0^{3/2} k^{-3}}{E} (3Ak_0 + Bk)\, \frac{\cos\vartheta}{r}\, e^{i(-kr + \omega t + \alpha)},$$

und mit dem konjugiert komplexen Werte multipliziert [vgl. auch (5), (11)]:

$$|\psi|^2 = F^2 \cdot \frac{e^2 h}{2\pi^2\sqrt{2m}} (-E_0)^{3/2} E^{-5} [3A(-E_0)^{1/2} + BE^{1/2}]^2 \frac{\cos^2\vartheta}{r^2}. \tag{12}$$

Dies ist nun nach Schrödinger bzw. Born die wahre mittlere Raumladungsdichte des Photoelektronenstromes. Durch Multiplikation

[1]) Bei umgekehrter Verabredung wäre natürlich auch das Ergebnis umgekehrt, vgl. § 1.

mit der Austrittsenergie E erhält man die mittlere Energiedichte, durch nochmalige Multiplikation mit der Austrittsgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ die mittlere Energiestromdichte:

$$\left.\begin{matrix}\text{Energie-}\\ \text{stromdichte}\end{matrix}\right\} = F^2 \cdot \frac{e^2 h}{2\pi^2 m} \cdot (-E_0)^{3/2} E^{-7/2} [3A(-E_0)^{1/2} + BE^{1/2}]^2 \cdot \frac{\cos^2 \vartheta}{r^2} \cdot \quad (13)$$

Ferner ergibt in bekannter Weise die Integration über eine Kugeloberfläche die gesamte Energieabgabe pro Elektron pro Sekunde, die Multiplikation mit $\frac{2\varrho L}{A}$ (ϱ = Dichte, L = Loschmidtzahl, A = Atomgewicht, 2 = Zahl der K-Elektronen pro Atom) den Energieverlust im Kubikzentimeter des Mediums pro Sekunde, schließlich die Division durch die mittlere Energiestromdichte der Primärwelle $\frac{F^2 \cdot c}{8\pi}$ den Absorptionskoeffizienten des Lichtes pro Zentimeter:

$$\mu = \frac{32}{3} \frac{e^2 h}{mc} \cdot \frac{\varrho L}{A} (-E_0)^{3/2} E^{-7/2} [3A(-E_0)^{1/2} + BE^{1/2}]^2. \quad (14)$$

Führt man noch statt E_0, E die entsprechenden Lichtwellenlängen ein:

$$\left.\begin{aligned} -E_0 &= \frac{hc}{\lambda_K} \ (\lambda_K = K\text{-Absorptionskante}),\\ E &= \frac{hc}{\lambda} \ (\lambda = \text{Primärwellenlänge}),\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

so folgt:

$$\frac{\mu A}{\varrho} = \frac{32}{3} \frac{e^2 L}{mc^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_K}\right)^{5/2} \left[3A\lambda^{1/2} + B\lambda_K^{1/2}\right]^2$$

$$= 1{,}82 \cdot 10^{12} \left(\frac{\lambda}{\lambda_K}\right)^{5/2} \left[3A\lambda^{1/2} + B\lambda_K^{1/2}\right]^2 \mathrm{g}^{-1}\,\mathrm{cm}^2. \quad (16)$$

Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Atomnummer Z ergibt sich daraus, daß λ_K ungefähr proportional mit Z^{-2} geht (Moseleys Gesetz). Folglich wird in großen Zügen gelten:

$$\frac{\mu A}{\varrho} = aZ^5\lambda^{7/2} + bZ^4\lambda^3 + cZ^3\lambda^{5/2}. \quad (17)$$

Je nach dem Werte des Phasenwinkels α [vgl. (8)] wird das erste oder das letzte Glied in (17) mehr zur Geltung kommen; es wird

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } \alpha = 0, \pi, \quad |A| = 1, \quad B = 0: \frac{\mu A}{\varrho} = \text{const} \cdot Z^5 \lambda^{7/2},\\ &\text{für } \alpha = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \quad A = 0, \quad |B| = 1: \frac{\mu A}{\varrho} = \text{const} \cdot Z^3 \lambda^{5/2}.\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Empirisch hat man bekanntlich immer versucht, die experimentellen Werte durch eine Formel vom Typus

$$\frac{\mu A}{\varrho} = \text{const}\, Z^x \lambda^y \tag{19}$$

darzustellen, und zwar wurden dabei Werte von x zwischen 3 und 4, Werte y zwischen 2,5 und 3 gefunden. Nach den umfassenden Untersuchungen von Wingårdh[1]) ergibt sich x zwischen 3,70 und 3,79, y zwischen 2,58 und 2,70. Die gefundene Abhängigkeit von Z und λ liegt also gewissermaßen zwischen den Grenzformeln (18), unter Bevorzugung der zweiten. Allen[2]) betont aber, daß man mit einer Formel vom Typus (19) nicht für alle λ- und Z-Werte auskommt (auch nicht bei langsamer Änderung der Konstanten); insbesondere bei kleinsten Wellenlängen λ ist die Z-Abhängigkeit eine ganz andere als Z^x; dies spricht für die Notwendigkeit einer allgemeineren Formel vom Typus (17).

Zur Kontrolle des in (16) angegebenen Absolutwertes geben wir in der folgenden Tabelle einige Stichproben; wie man sieht, ist die Größenordnung gut getroffen.

λ und λ_K in X-E. (10^{-11} cm)	$\mu A/\varrho$ ber.		$\mu A/\varrho$ beob.[3])	Beobachter
	$\alpha = 0, \pi$	$\alpha = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$		
$\lambda = 709$ in Al $\lambda_K = 7947$	280	340	114	Wingårdh
$\lambda = 586$ „ Al $\lambda_K = 7947$	120	180	69	„
$\lambda = 188$ „ Al $\lambda_K = 7947$	2,8	12	5,6	„
$\lambda = 81$ „ Al $\lambda_K = 7947$	0,14	1,5	3,1	Allen
$\lambda = 81$ „ Cu $\lambda_K = 1379$	11	21	14	„
$\lambda = 81$ „ Ag $\lambda_K = 485$	150	100	65	„

Die Unbestimmtheit des Phasenwinkels α bringt naturgemäß eine große Unsicherheit in die Rechnung; seine Ermittlung aus der Wellenmechanik muß die nächste Aufgabe sein. Da α eventuell noch von λ und Z abhängt, kann man gar nicht sicher sein, daß sich eine glatte Abhängigkeit des $\mu A/\varrho$ von Z, λ [ähnlich Gleichung (19)] ergibt, sondern im Prinzip könnten auch plötzliche Schwankungen vorkommen; z. B. könnten einmal bei speziellen Werten von λ und Z die beiden

[1]) K. A. Wingårdh, Diss., Lund 1923.

[2]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926, vgl. insbesondere Fig. 3, S. 274.

[3]) Da die Absorption in der L-Schale, nach der Größe des K-Sprunges zu urteilen, rund fünfmal so schwach ist wie die K-Absorption, haben wir die von Wingårdh und Allen angegebenen Werte um 20 Proz. reduziert, um wenigstens qualitativ die L-Absorption zu eliminieren. Vgl. auch § 4.

Summanden der Klammer in (16) zum großen Teile einander wegheben (wenn $A/B < 0$) und so ein ungewöhnlich kleiner Wert von μ herauskommen. Vielleicht ist dies eine Erklärung für die manchmal tatsächlich ganz aus der Reihe fallenden kleinen Absorptionskoeffizienten, wie z. B. den von $\lambda = 709$ X-E. in Sauerstoff, der nach Wingårdh volle 30 Proz. unter dem aus C, N, Na, Mg usw. interpolierten Wert liegt. Auch die von Allen (l. c.) gefundenen unerwartet kleinen μ-Werte bei kleinsten λ und größten Z (siehe oben) sprechen für die Möglichkeit derartiger Vorkommnisse.

§ 4. Der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen: L-Schale usw. Die Rechnungen des vorigen Paragraphen bezogen sich auf K-Elektronen. Für die anderen Elektronen geben wir nur die Resultate an, da die Rechnung wesentlich die gleiche bleibt.

Was zunächst die Elektronen der Untergruppen L_{11}, M_{11} usw. anlangt, die zum „Azimutalquantum $k = 1$ bzw. $l = 0$ gehören, so ergibt sich für sie die gleiche Abhängigkeit von λ und Z wie für die K-Elektronen, d. h. wieder eine Formel vom Typus (17); z. B. ist μ für L_{11} zufällig gerade achtmal so klein wie für K. Doch gilt dies nicht für die übrigen Elektronentypen ($l \geqq 1$). Bei diesen lauten nämlich die Eigenfunktionen nach (5):

$$u(x, E_0) = e^{-k_0 r}(c_0 r^l + c_1 r^{l+1} + \ldots),$$

und man sieht leicht ein, daß das elektrische Moment a im allgemeinen gegenüber (9) mit einem Faktor const. $(k_0/k)^l$ multipliziert erscheint. Dies bedeutet in (16) bzw. (17) einen Faktor

$$\text{const.}\,(\lambda/\lambda_0)^l \quad \text{bzw.} \quad \text{const.}\,(Z^2\lambda)^l.$$

D. h. die Exponenten x, y in (19) vergrößern sich mit wachsendem Azimutalquantum.

In den Absorptionsmessungen, wo sich die Wirkungen aller Untergruppen einer Schale addieren, kann dieser Effekt nur unklar zur Geltung kommen; tatsächlich sind hier die Angaben der verschiedenen Autoren widersprechend. Viel geeigneter zur Prüfung dieser Aussage sind Experimente nach der de Broglie-Whiddingtonschen Methode der magnetischen Analyse der Photoelektronen, welche direkt die Intensitäten der aus verschiedenen Energieniveaus stammenden Elektronenstrahlen zu vergleichen gestatten.

Bezüglich der L-Schale z. B. erwarten wir nach obigem, daß das Intensitätsverhältnis der Elektronen

$$\frac{L_{22} + L_{21}}{L_{11}} = \text{const}\,\frac{\lambda}{\lambda_L} \tag{20}$$

ist: und zwar ist die Konstante von der Größenordnung 10. Dies ist in bester Übereinstimmung mit den Experimenten. Während für $\lambda \sim \lambda_L$ [1]) aus der Größe der Absorptionsdiskontinuitäten (L-Kanten) geschlossen werden muß, daß die $(L_{22} + L_{21})$-Elektronen viel stärker absorbieren als die L_{11}-Elektronen, hat Ellis [2]) bei harten γ-Strahlen [3]) das Gegenteil gefunden: die aus der L_{11}-Gruppe hervorgegangenen Elektronen sind dort in der Mehrzahl. Robinson [4]) findet bei Röntgenstrahlen mittlerer Härte den kontinuierlichen Übergang zwischen jenen beiden Extremen. Bei $\frac{\lambda}{\lambda_L} \sim {}^1/_8$ erhält er etwa für das Intensitätsverhältnis (20) den Wert 1, wie es der von uns berechneten Größenordnung der Konstanten in (20) entspricht. Bei den M-Niveaus findet er den entsprechenden Gang in den Intensitäten.

Quantitative Vergleiche werden auch hier erst nach Bestimmung der Phasenkonstanten α möglich sein, doch scheint uns auch das qualitative Resultat wegen der Durchsichtigkeit seines mathematischen Ursprungs völlig überzeugend.

Damit schließen wir die speziellen, an das H-Atommodell anknüpfenden Betrachtungen ab und kehren noch einmal zu den in § 1 diskutierten allgemeinen Fragen zurück. Es sollte nämlich (mit Rücksicht auf die Frage der Normierung) noch untersucht werden, wie die durch die Emission der ψ-Wellen verursachte elektrische Verarmung des Atominnern auf den Emissionsvorgang selbst zurückwirkt.

§ 5. Die Dämpfung der ψ-Wellen. Angenommen, die Beleuchtung des Atoms und damit auch die Emission der ψ-Wellen beginne zur Zeit $t = 0$. Von diesem Moment an klingt die anfängliche Schwingung [5])

$$u(x, E_0) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} E_0 t}$$

exponentiell ab, was wir durch Multiplikation mit einem Faktor $e^{-\gamma t}$ zum Ausdruck bringen wollen. Derselbe Faktor tritt nach Schrödingers Formel (15) zu dem elektrischen Moment $a(E_0, E)$ in (1) hinzu; d. h. für $t > 0$ ist

$$a(E_0, E)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0 + h\nu)t} \quad \text{durch} \quad a(E_0, E)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0 + h\nu)t - \gamma t}$$

[1]) Für diesen Fall ist freilich unsere Rechnung nicht mehr zuverlässig.

[2]) C. D. Ellis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 121, 1922; Ellis u. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 185, 1924.

[3]) Diese γ-Strahlen stammen allerdings aus dem Kerne desselben Atoms.

[4]) Robinson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 455, 1923; Phil. Mag. **1**, 241, 1925.

[5]) Wir schreiben für den Augenblick E_0 statt $mc^2 + E_0$).

zu ersetzen; für $t < 0$ dagegen ist $a = 0$, da ja die Lichtamplitude Null ist. Um Schrödingers Theorie anwenden zu können, brauchen wir die neue Momentfunktion nur harmonisch zu analysieren; wir sehen dann, daß wir

$$a(E_0, E)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0 + h\nu)t} \quad \text{durch} \quad \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE_0' \cdot a(E_0', E)}{E_0 + i\varepsilon - E_0'} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(E_0' + h\nu)t}$$

ersetzen müssen, wo

$$\varepsilon = \frac{h\gamma}{2\pi} > 0 \tag{21}$$

ist. In der Tat verifiziert man leicht durch komplexe Integration (für $t > 0$ um den positiv imaginären, für $t < 0$ um den negativ imaginären unendlichen Halbkreis), daß dieses Fourierintegral die gewünschten Eigenschaften besitzt. — Ist überdies auch die Lichtwelle gedämpft, so stellt γ offenbar die Summe der beiden Dämpfungskonstanten dar.

Nach der Methode, die Schrödinger (l. c., § 5) für derartige Störungsprobleme angegeben hat, erhält man dann statt (1) ein Fourierintegral:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= u(x, E_0)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_0)t - \gamma t} \\ &+ \frac{1}{4\pi i}\int \frac{dE_0'}{E_0 + i\varepsilon - E_0'} \int \frac{dE'\, a(E_0', E')\, u(x, E')}{E_0' + h\nu - E'}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + E_0' + h\nu)t} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Für die Eigenschwingung u setzen wir hier unter Verallgemeinerung von (6):

$$u(x, E') = U(x, E') \cdot \cos(k'r - \alpha), \quad k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'}. \tag{23}$$

Die Auswertung des inneren Integrals in (22) erfolgt genau wie die des Integrals in (10), S. 581. Bei gleicher Wahl des Integrationsweges bleibt wiederum allein die auslaufende Welle übrig, und man erhält (im Außenraum):

$$\left.\begin{aligned} \psi = \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} & \frac{dE_0'\, a(E_0', E_0' + h\nu) \cdot U(x, E_0' + h\nu)}{E_0 + i\varepsilon - E_0'} \\ & \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\left[-\sqrt{2m(E_0' + h\nu)} \cdot r + (mc^2 + E_0' + h\nu)t\right] + \alpha} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Für $t \leqq 0$ sieht man sogleich, durch Hinzunahme des Integrals um den negativ-imaginär unendlichen Halbkreis, daß ψ verschwindet, da der einzige Pol des Integranden positiv-imaginär ist. Für $t > 0$ dagegen

muß man die Wahl des Hilfsintegrationsweges vom Werte des Verhältnisses r/t abhängig machen. Setzt man [1])

$$\sqrt{E_0' + h\nu} = \zeta = \xi + i\eta, \tag{25}$$

so sind die Bereiche, in denen der reelle Teil des Exponenten in (24) negativ ist, durch die Ungleichung gegeben:

$$\left(\xi - \sqrt{\frac{m}{2}} \cdot \frac{r}{t}\right)\eta > 0 \quad (\text{für } t > 0).$$

Diese Bereiche sind in den Figuren schraffiert. Die vertikale Grenzlinie

$$\xi = \sqrt{\frac{m}{2}}\,\frac{r}{t}$$

liegt rechts oder links von dem Pol P (vgl. Fig. 1) des Integranden

$$\zeta = \sqrt{E_0 + h\nu + i\varepsilon} = \sqrt{E + i\varepsilon} \quad (|\varepsilon| \ll |E|),$$

je nachdem

$$\frac{r}{t} \gtrless \sqrt{\frac{2E}{m}} = v,$$

d. h. je nachdem r/t größer oder kleiner ist, als die dem Einsteinschen Gesetz (2) entsprechende Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen.

Der ursprüngliche Integrationsweg läuft in der ζ-Ebene von $-i\infty$ längs der imaginären Achse bis Null, dann längs der reellen Achse nach $+\infty$. Wir ergänzen ihn zu zwei geschlossenen Wegen durch Hinzunahme eines „Sattelweges“ (s. Fig. 1); der Wert des Sattelintegrals ist offenbar immer sehr klein, es sei denn, daß der Sattelpunkt $\xi = \sqrt{\frac{m}{2}}\,\frac{r}{t}$, $\eta = 0$ gerade sehr nahe beim Pol P liegt ($r/t \sim v$). Beachtet man die Lage des Pols in den Figuren, so erhält man bei Vernachlässigung des Sattelintegrals:

$$\text{für } \frac{r}{t} > v\text{:}\quad \psi = 0, \tag{26}$$

$$\text{für } \frac{r}{t} < v\text{:}\quad \psi = \frac{\pi i}{2}\, a(E_0, E)\, U(x, E)\, e^{i\left(-kr + \omega t\right) - \gamma\left(-\frac{r}{v} + t\right)} \tag{27}$$

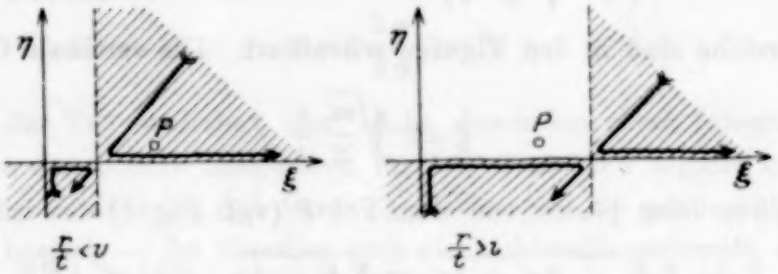
---

[1]) Bei relativistisch genauer Rechnung setzt man am besten

$$\omega = \frac{2\pi m c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad k = \frac{2\pi m c \beta}{h\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \beta = \frac{1}{2}\left(x + \frac{1}{x}\right).$$

Dann läuft x in der komplexen Ebene längs des Einheitskreises, und die folgende Diskussion ist um nichts schwieriger.

Hier bedeuten k und ω dieselben Konstanten wie in § 3 [vgl. (10), (11)], und γ ist genau die ursprünglich eingeführte Dämpfungskonstante des elektrischen Moments a [vgl. (21)]. Zwischen den Formeln (26) und (27) findet natürlich ein kontinuierlicher Übergang statt, der eben durch das vernachlässigte Sattelintegral vermittelt wird und der sich über den natürlichen Geschwindigkeitsbereich der Photoelektronen (vgl. § 1, S. 575) erstreckt. Das Resultat ist also genau das physikalisch erwartete: wir



$\frac{r}{t} < v$ $\quad$ $\frac{r}{t} > v$

Fig. 1.

haben eine gedämpfte ψ-Welle, deren Kopf sich mit der Geschwindigkeit v fortpflanzt. Daß v gerade mit der tatsächlichen Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen übereinstimmt, ist nicht erstaunlich, da v in unsere Rechnung durch die Relation

$$\frac{1}{v} = \frac{h}{2\pi}\frac{\partial k}{\partial E} = \frac{\partial k}{\partial \omega}$$

hineinkommt, d. h. v ist die Gruppengeschwindigkeit der Wellengruppe (24). Dieser Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit von Massenpunkten und der Gruppengeschwindigkeit von Materiewellen war aber gerade der Ausgangspunkt der de Broglieschen Theorie.

Zusammenfassung.

Unter den von Schrödinger berechneten erzwungenen Schwingungen, die eine Lichtwelle in einem wellenmechanischen Atom erzeugt, finden sich auch die Eigenschwingungen des kontinuierlichen Spektrums, welche einem vom Atom ausgehenden Elektronenstrom entsprechen. Schrödingers Störungsformel erlaubt demnach, die Wahrscheinlichkeit photoelektrischer Prozesse zu berechnen (§ 1). Berücksichtigt man die Verarmung des Atominnern an elektrischer Ladung $|\psi|^2$, so ergeben sich die den Photoelektronen entsprechenden Kugelwellen als gedämpfte Wellen, deren Kopf sich mit der wahren Elektronengeschwindigkeit fortpflanzt (§ 5).

Für wasserstoffähnlich gebundene Elektronen wurde die Intensität der ψ-Welle abgeschätzt, und zwar unter Benutzung der asymptotischen Darstellung der kontinuierlichen Eigenschwingungen. Die Ergebnisse stimmen völlig mit der Erfahrung überein.

1. Richtungsverteilung der Photoelektronen: Die Intensität ist proportional $\cos^2\vartheta$, ϑ = Winkel zwischen Austrittsrichtung und elektrischem Lichtvektor (§ 2).

2. Gesamtintensität: Für den Absorptionskoeffizienten μ der Röntgenstrahlen (kurze Wellen) ergibt sich die Formel:

$$\frac{\mu A}{\varrho} = a Z^3 \lambda^{5/2} + b Z^4 \lambda^3 + c Z^5 \lambda^{7/2} \text{ (§ 3).}$$

3. Abhängigkeit von der „Azimutalquantenzahl" des Elektrons: Im magnetischen Spektrum der Photoelektronen ist das Intensitätsverhältnis

$$\frac{L_{22} + L_{21}}{L_{11}} \text{ proportional } \frac{\lambda}{\lambda_L} \text{ (§ 4).}$$

Leipzig, Institut für theoretische Physik, November 1926.

Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung.

Von G. Wentzel in Leipzig.

(Eingegangen am 19. November 1926.)

1. Im Grenzfall der klassischen Mechanik wird das Amplitudenquadrat der Schrödingerschen Materiewellen identisch mit der Volumdichte der Massenpunkte eines stationären Korpuskularstromes. 2. Bei dem speziellen Beugungsproblem, welches der Streuung der α-Strahlen entspricht, liefert der erste Schritt eines von Born angegebenen Näherungsverfahrens exakt die Rutherfordsche Richtungsverteilung.

§ 1. Born[1]) hat kürzlich vorgeschlagen, in Analogie zu bekannten Anschauungen über das Wesen des Lichtes die Schrödingerschen Materiewellen ψ als virtuelle (energiefreie) Führungsfelder für die Elektronen und Protonen zu betrachten, während in diesen die wahre Materieenergie konzentriert zu denken ist. Das Amplitudenquadrat der Wellen ψ bestimmt dann die Volumdichte der Massenpunkte in einem entsprechenden Korpuskularstrahlbündel. Diese Hypothese hat Born zur Grundlage einer Theorie des elastischen und unelastischen Stoßes gedient; die Diffusion der Kathoden- und α-Strahlen wäre das einfachste nach diesen Methoden zu behandelnde Problem.

Es erhebt sich nun die Frage: Wie verhält sich diese Theorie zu den älteren Berechnungen jener Diffusion, die mit klassischer Mechanik und Wahrscheinlichkeitsrechnung angestellt sind? Man denke etwa an Rutherfords Theorie der α-Strahlstreuung, die immer wieder experimentelle Bestätigungen gefunden und sogar zur quantitativen Bestimmung von Kernladungszahlen gedient hat. Kann man zeigen, daß in gewissen Grenzfällen die Aussagen der älteren Korpuskulartheorie und der neuen Wellentheorie identisch werden?

Wir können diese Frage für den Grenzfall der klassischen Mechanik bejahen. Der betreffende Grenzübergang ist bekanntlich analog demjenigen von der Wellenoptik zur Strahlenoptik; er vollzieht sich durch die Substitution

$$\psi = A \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} S}, \tag{1}$$

wo A und S „langsam veränderliche" Ortsfunktionen sind (S = Eikonal- bzw. Wirkungsfunktion). Für hinreichend kleines h erhält man aus

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863 und **38**, 803, 1926.

der Schrödingerschen Wellengleichung in erster Näherung die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für S, in zweiter Näherung die folgende Differentialgleichung für die Amplitudenfunktion A $\left(\frac{\partial}{\partial n} = \text{Ableitung in der Richtung der „mechanischen Bahn“ grad } S\right)$:

$$\frac{\partial}{\partial n} \log A = -\frac{1}{2} \frac{\Delta S}{|\text{grad } S|}. \tag{2}$$

Andererseits überzeugt man sich leicht durch Anwendung des Gaußschen Integralsatzes

$$\int d\sigma \frac{\partial S}{\partial \nu} = \int d\tau \, \Delta S$$

auf ein infinitesimales Stück einer „Bahnlinienröhre“ vom Querschnitt q, daß immer gilt:

$$\frac{\partial}{\partial n} \log (q \,.\, |\text{grad } S|) = \frac{\Delta S}{|\text{grad } S|}. \tag{3}$$

Durch Vergleich von (2) und (3) folgt:

$$\frac{\partial}{\partial n} (A^2 q \, |\text{grad } S|) = 0, \tag{4}$$

oder, da $|\text{grad } S|$ den mechanischen Impuls mv bedeutet:

$$A^2 \,.\, q \,.\, v = \text{const} \tag{5}$$

längs jeder Bahnlinie[1]). Identifiziert man aber A^2, wie oben vorgesehen, mit der Volumdichte eines korpuskularen Stromes, so bedeutet $A^2 q v$ die Masse der pro Sekunde durch den Querschnitt q hindurchgehenden Partikeln, und Gleichung (5) garantiert also die zu fordernde Erhaltung der Teilchenzahl.

Es scheint demnach gerechtfertigt, auch außerhalb des Geltungsbereichs der klassischen Mechanik A^2 mit der mittleren Teilchenzahl pro Kubikzentimeter zu identifizieren.

§ 2. Der einzige Fall korpuskularer Streuung, wo Theorie und Experiment quantitativ vergleichbar sind, ist die eingangs bereits erwähnte α-Strahlstreuung. Da es zweifelhaft ist, ob dieser Vorgang sich ganz im Geltungsbereich der klassischen Mechanik abspielt, empfiehlt es sich wohl, dieselbe auch einmal als Beugungsproblem zu behandeln und eine andere Art der Approximation als die von der klassischen Mechanik ausgehende zu verwenden.

---

[1]) Auf einem etwas anderen Wege leitet L. de Broglie (C. R. 23. August 1926) eine entsprechende Relation für Lichtquanten ab, doch ist hier die Geschwindigkeit v mehr oder weniger hypothetisch.

Nach einem von Born (l. c.) angegebenen Verfahren integrieren wir die Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V)\psi = 0 \tag{6}$$

durch eine Reihe:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \cdots, \tag{7}$$

wo ψ_0 die „primäre Welle" bedeutet:

$$\psi_0 = e^{ik(\mathfrak{n}_0 \mathfrak{r})}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mW}, \quad |\mathfrak{n}_0| = 1. \tag{8}$$

$\psi_1, \psi_2, \ldots$ berechnen sich der Reihe nach durch die Volumintegrale

$$\psi_i = -\frac{2\pi m}{h^2}\int d\tau' \cdot V(\mathfrak{r}')\,\psi_{i-1}(\mathfrak{r}') \cdot \frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{9}$$

Dann gilt nämlich

$$\Delta\psi_0 + k^2\psi_0 = 0,$$
$$\Delta\psi_i + k^2\psi_i = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\psi_{i-1}, \qquad (i = 1, 2, \ldots)$$

und Differentialgleichung und Grenzbedingung sind befriedigt. Wesentlich für die Konvergenz des Verfahrens ist dabei noch, daß das Potential V im Unendlichen mindestens wie r^{-2} verschwindet. Man kommt also nicht mit dem reinen Coulombfelde $V = eE/r$ aus, sondern man muß wenigstens qualitativ die Abschirmung durch die äußeren Elektronenschalen in Rechnung ziehen. Am bequemsten ist der Ansatz

$$V = \frac{eE}{r} \cdot e^{-\frac{r}{R}}, \tag{10}$$

wo R von der Größenordnung des Atomradius ist. In der Tat ist dann das Atom (10) außen ($r \gg R$) vollkommen neutral, und innen ($r \ll R$) kommt zum Kernfelde einfach die „äußere Abschirmung" hinzu:

$$V = \frac{eE}{r} - \frac{eE}{R} + \cdots$$

Es wird sich zeigen, daß die spezielle Wahl der e-Funktion in (10) für das Endresultat gänzlich belanglos ist; sie bietet nur den Vorteil, in einfachster Weise die Konvergenz des Verfahrens zu sichern.

Es werde nun die erste Näherung durchgeführt. Da man sich auf großen Atomabstand r beschränken kann, darf man in (9) setzen:

$$|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'| = |\mathfrak{r}| - \frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}|} = r - (\mathfrak{n}\mathfrak{r}')$$

($\mathfrak{n}$ = Einheitsvektor in Richtung des „Sekundärstrahles"). Folglich wird nach (8):

$$\psi_1 = -\frac{2\pi m e E}{h^2}\frac{e^{ikr}}{r}\int\frac{d\tau'}{|\mathfrak{r}'|}\cdot e^{-\frac{|\mathfrak{r}'|}{R}+ik(\mathfrak{n}_0-\mathfrak{n},\,\mathfrak{r}')} \tag{11}$$

Die Integration gelingt am einfachsten in einem Polarkoordinatensystem $(\varrho, \vartheta, \varphi)$, dessen Achse parallel dem Vektor $(\mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n})$ liegt:

$$\psi_1 = -\frac{2\pi m e E}{h^2}\frac{e^{ikr}}{r}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\vartheta\sin\vartheta\int_0^{\infty}d\varrho\cdot\varrho\, e^{-\frac{\varrho}{R}+ik|\mathfrak{n}_0-\mathfrak{n}|\varrho\cos\vartheta}$$

$$= \frac{e^{ikr}}{r}\frac{eE}{W}\frac{1}{|\mathfrak{n}_0-\mathfrak{n}|^2+\frac{1}{k^2R^2}}. \tag{12}$$

Führt man noch den Streuwinkel $\Theta = \sphericalangle\,(\mathfrak{n}_0, \mathfrak{n})$ ein, so wird

$$|\mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n}| = 2\sin\frac{\Theta}{2},$$

folglich:

$$\psi_1 = \frac{e^{ikr}}{r}\frac{eE}{4W}\frac{1}{\sin^2\frac{\Theta}{2}+\frac{1}{4k^2R^2}}, \tag{13}$$

und das Intensitätsverhältnis der Streustrahlung zur Primärstrahlung wird:

$$\frac{|\psi_1|^2}{|\psi_0|^2} = \frac{1}{r^2}\left(\frac{eE}{4W}\right)^2\frac{1}{\left(\sin^2\frac{\Theta}{2}+\frac{1}{4k^2R^2}\right)^2}. \tag{14}$$

kR ist aber von der Größenordnung: Atomradius durch Wellenlänge, d. h. eine sehr große Zahl. Sieht man also von allerkleinsten Streuwinkeln Θ ab, so geht (14) exakt in den Rutherfordschen Ausdruck für die Richtungsverteilung gestreuter α-Partikeln über:

$$\frac{1}{r^2}\left(\frac{eE}{4W}\right)^2\frac{1}{\sin^4\frac{\Theta}{2}}.$$

In diesem Falle ist also $\psi_0 + \psi_1$ genau die der klassisch-mechanischen Lösung entsprechende Welle. Ich habe nicht feststellen können, ob dies auf einem Zufall oder auf einem tieferen Zusammenhang beruht.

Erst das nächste Glied der Reihe (7), ψ_2, wird also für die Wellenmechanik charakteristisch sein, d. h. die eigentliche Beugungserscheinung darstellen. Es bleibt noch zu untersuchen, unter welchen Bedingungen dieselbe praktisch nachweisbar sein würde.

Leipzig, Institut für theoretische Physik, November 1926.

Über Intensität und Breite von Spektrallinien.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1926.)

Es wird im Anschluß an eine frühere Arbeit die Breite der Quecksilberlinie 2537 unter wechselnder Dichte des absorbierenden Dampfes gemessen. Um eine gut meßbare Breite zu bekommen, wird die Linie durch Fremdgase unter hohem Drucke verbreitert. Es wird bei demselben Gesamtdruck eine mit wachsender Dichte des Quecksilberdampfes zunehmende Breite gefunden, was mit unseren früheren Natriumversuchen und mit der Kopplungstheorie von J. Holtsmark in Übereinstimmung steht. Ferner wird die Gesamtabsorption unter variierenden Versuchsbedingungen gemessen und im großen Ganzen stimmen in diesem Punkte unsere Messungen mit den früheren Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker gut überein.

§ 1. In einer früheren Arbeit [1]) haben wir die Resultate einiger Messungen über Intensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums mitgeteilt, in der vorliegenden Mitteilung sollen im Anschluß hieran die Resultate einiger neuerer Messungen über die Quecksilberlinie 2537 besprochen werden.

Die Resultate unserer Natriumversuche können so zusammengefaßt werden:

1. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor a_{ki} nimmt mit wachsender Gliednummer der Hauptserie rasch ab, und zwar so, daß das Produkt Gewicht mal Zerfallskonstante für die untersuchten Linien (3 bis 12) nahezu umgekehrt proportional der dritten Potenz der variablen Quantenzahl n ist, d. h.:

$$\frac{g_k}{g_i} \cdot a_{ki} = \frac{\text{const}}{n^3}.$$

2. Die Breite nimmt mit wachsender Gliednummer rasch ab.

3. Weiter wurde nachgewiesen, daß die Breite der Linien nicht nur durch eine Lorentzsche Stoßdämpfung bestimmt wurde, sondern daß gleichartige Atome einen merkbaren Einfluß aufeinander ausübten, indem bei demselben totalen Gasdruck eine wachsende Breite der Linien mit wachsender Konzentration des absorbierenden Gases nachgewiesen wurde.

Das gesetzmäßige Anwachsen der Breite mit wachsender Zahl der absorbierenden Zentren deutete darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen den gleichartigen Atomen als eine selbständige Ursache der Linienverbreiterung betrachtet werden konnte.

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

J. Holtsmark hat in einer theoretischen Arbeit[1]) diesen Effekt durch eine Koppelung der absorbierenden Zentren erklärt. Die Natriumatome werden nach klassischer Auffassung als Resonatoren betrachtet, welche mit einer Schwingungszahl ω_0 frei schwingen. Diese natürliche Eigenschwingungszahl wird nun durch Koppelung der Atome ein wenig gestört, doch sind bei geringer Koppelung die Eigenschwingungen ω_r sehr eng um diese natürliche Eigenschwingungszahl verteilt. Diese mittlere Abweichung der Eigenschwingungszahl wird von J. Holtsmark in einem System von N Natriumresonatoren berechnet und daraus auf die Verbreiterung der Linien geschlossen.

Die Vergleichung zwischen den Forderungen dieser Theorie und unseren Meßresultaten zeigte eine gute Übereinstimmung, indem die Breite einer Linie bei konstant gehaltenem Totaldruck proportional der Wurzel der Zahl N der absorbierenden Atome pro Kubikzentimeter gesetzt werden konnte.

L. Mensing[2]) hat das Problem quantentheoretisch behandelt, indem mehrere vereinfachende Annahmen gemacht wurden. So wird die zeitliche Veränderlichkeit des Abstandes der Atome außer acht gelassen und weiter wird nur die Wirkung zweier gleichartiger Atome aufeinander in Betracht gezogen. Um ein korrektes Bild der Wechselwirkung zu erhalten, ist doch diese letzte Annahme im allgemeinen nicht zulässig, und es ist deshalb zu erwarten, daß die Resultate von L. Mensing zu kleine Effekte aufweisen.

Nach Veröffentlichung unserer ersten Mitteilung hat Minkowski[3]) den Koppelungseffekt durch Messungen über die D-Linien des Natriums nachgewiesen. Die Breite der D-Linien des Natriums bei sehr kleinem Drucke wurde gemessen und z. B. bei einem totalen Natriumdrucke von 0,0087 mm bei der Temperatur 562° abs. zu $0{,}6 \cdot 10^8\ \mathrm{sec}^{-1}$ gefunden. Da unsere Messungen über ein höheres Serienglied ($1s$—$4p$) die beträchtliche Breite von $1 \cdot 10^{12}$ ergeben haben, und da nach diesen Messungen die Breite mit der D-Linie noch größer ausfallen müßte, wird Minkowski zu der Schlußfolgerung geführt, daß unsere Ergebnisse nicht mit den Resultaten seiner Arbeit in Übereinstimmung gebracht werden können, ohne die Annahme zu machen, daß die Breite für die D-Linien erheblich kleiner ist als für die höheren Serienglieder. Hierzu ist zu bemerken,

---

[1]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.
[2]) L. Mensing, ebenda S. 611.
[3]) R. Minkowski, ebenda **36**, 839, 1926.

daß unsere Untersuchungen bei einem Gesamtdruck von 600 mm und bei einem Natriumdampfdruck von rund 10 mm ausgeführt sind, so daß der von uns angewandte Gesamtdruck etwa 70000 mal, und der Natriumdampfdruck etwa 800 mal so groß ist wie der von Minkowski angewandte. Da nun sowohl die Lorentzsche Stoßdämpfung als auch der Koppelungseffekt bei der Verbreiterung unserer Linien als wirksam angenommen werden muß, so dürfte diese scheinbare Diskrepanz hierdurch ihre sichere Aufklärung erhalten, wenn man die längst bekannte Tatsache in Betracht zieht, daß die Lorentzbreite proportional zum Totaldruck wächst, und weiter die durch frühere Experimente begründete Annahme macht, daß die Koppelungsbreite mit $\sqrt{N}$ variiert. So geht die auf diese Weise bis auf die Versuchsbedingungen von Minkowski reduzierte Breite der Linie $1s—4p$ in den Wert rund $0{,}5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ über, d. h. auf eine kleinere Breite als die von Minkowski für die D-Linie ausgemessene, was auch gut damit übereinstimmt, daß die Breite der D-Linie ($1s—2p$) nach unseren früheren Messungen größer sein muß als diejenige der Linie $1s—4p$. Zwar können wir in diesem Stadium unserer Untersuchungen nicht mit Sicherheit behaupten, daß die Lorentzbreite bei unveränderter Konzentration des absorbierenden Dampfes auch wirklich proportional zum gesamten Gasdruck variiert, auch können wir nicht mit Sicherheit wissen, ob die Koppelungsbreite bei unverändertem totalen Gasdruck sich proportional der Wurzel der Zahl der absorbierenden Atome ändert. Die oben durchgeführte Berechnung ist deshalb kaum völlig exakt, sie zeigt aber, daß unsere Messungen den Messungen von Minkowski zum mindesten nicht widersprechen.

Die Untersuchungen von Minkowski sind in der Weise ausgeführt worden, daß in großem Abstand (0,5 bis 1 Å.-E.) von der Mitte der Absorptionslinie der Absorptionskoeffizient gemessen wurde. Es wird angenommen, daß an dieser Stelle der Absorptionskoeffizient nicht mehr vom Dopplereffekt abhängt, und mit Hilfe der Dispersionstheorie wird dann die natürliche Breite der Linie und die Druckverbreiterung berechnet. Diese Messungen der „Randwerte“ können aber offenbar nichts über die Größe der Koppelungsbreite aussagen. Es muß nämlich angenommen werden, daß der Abfall des Absorptionskoeffizienten, wenn der Koppelungseffekt allein wirksam ist, sehr rasch und in ähnlicher Weise wie in einer durch Dopplereffekt verbreiterten Linie erfolgt. Die Wirkung der Koppelung kann deshalb keinen Einfluß auf Messungen, welche in hinreichend großem Abstand von der Linienmitte ausgeführt worden sind, ausüben, und solche Messungen der Randwerte können aus diesem Grunde

nicht die totale Halbbreite einer Linie, sondern nur die tatsächliche Dämpfungsbreite festlegen.

Man dürfte in diesem Umstand den Grund dafür sehen, daß die von Minkowski gemessene Linienbreite in keinerlei Weise mit den Forderungen der Holtsmarkschen Koppelungstheorie in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Füchtbauer und Bartels[1]) haben früher die Breite von Serienlinien untersucht, indem die Breite der Hauptserienlinien $1s—3p$ und $1s—5p$ des Cäsiums gemessen wurde. Es wurde eine mit wachsender Gliednummer zunehmende Breite gefunden, indem die Linie $1s—5p$ etwa 3,5mal so breit war wie die Linie $1s—3p$, ein Resultat, welches mit unseren Messungen, welche eine abnehmende Breite mit wachsender Gliednummer zeigten, nicht gut vereinbar zu sein scheint. Hierzu ist nun zu bemerken, daß $1s—5p$ bei einer Temperatur von 122°, während die Linie $1s—5p$ bei 232° aufgenommen wurde.

Die Linie $1s—5p$ ist demnach unter einer vielmal größeren Cäsiumdampfkonzentration als $1s—3p$ untersucht worden, und da nach unseren Versuchen die Wechselwirkung zwischen den absorbierenden Atomen als eine selbständige Ursache der Verbreiterung hervortritt und die Halbbreite der Linien rasch mit der Zahl der Resonatoren zunehmen muß, so läßt sich die größere Breite der Linie $1s—5p$ zwanglos als eine Wirkung dieses Effekts erklären.

§ 2. Versuche mit Quecksilber. Um den Koppelungseffekt bei einem anderen absorbierenden Gase zu untersuchen, haben wir die Quecksilberlinie 2537 Å.-E. auf Breite und Intensität unter variierenden Versuchsbedingungen untersucht. Es sollte durch diese weiteren Versuche die Halbbreite der Linie 2537 in Abhängigkeit von der Zahl N der absorbierenden Atome im Kubikzentimeter bestimmt werden. Eine Untersuchung des reinen Koppelungseffekts ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, denn der Koppelungseffekt ist immer von einer Lorentzschen Stoßdämpfung begleitet, auch in Fällen, wo kein indifferentes verbreiterndes Fremdgas vorhanden ist. Wegen der kleinen Breite der Linie 2537 war die Möglichkeit ausgeschlossen, die Absorption bei kleinen Drucken ausführen zu können, denn die Dispersion des Spektrographen würde dann nicht ausreichen. Um der Linie eine gut meßbare Breite zu geben, haben wir deshalb mit einem ziemlich großen Drucke eines indifferenten Fremdgases gearbeitet, und unsere Aufgabe hat sich

[1]) Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921.

dann so gestaltet, die Breite der Linie bei konstant gehaltenem Gesamtdruck — d. h. bei konstanter Lorentzverbreiterung — und bei einer stark variierenden Quecksilberdampfkonzentration — d. h. bei variierender Koppelungsverbreiterung — zu untersuchen. Dies ist auch leicht durchführbar, denn der Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes bei verschiedenen Temperaturen ist ganz gut bekannt und ändert sich mit der Temperatur sehr rasch. So können bei Absorption in gesättigtem Quecksilberdampf durch eine kleine Temperaturvariation die Bedingungen, welche der Verbreiterung durch Koppelung günstig sind, innerhalb weiter Grenzen variiert werden, und zwar hat hierbei die kleine Temperaturänderung keinen merkbaren Einfluß auf die Lorentzsche Verbreiterung durch Stoßdämpfung.

Es sollte weiter die Totalabsorption unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Zwar ist früher Breite und Totalabsorption dieser Linie in experimentell hervorragender Weise von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker[1]) ermittelt worden. Es sind aber erhebliche Einwände gegen die Variation der Bedingungen dieser Untersuchungen zu machen, indem sowohl Temperatur als Druck gleichzeitig variiert wurden, wofür eine neue Untersuchung wünschenswert erschien.

§ 3. Ausführung der Versuche. Die experimentellen Hilfsmittel und Methoden waren für die Quecksilberversuche nahezu dieselben wie für die Natriumversuche, weshalb sie hier keiner näheren Besprechung bedürfen.

Als Lichtquelle diente ein Cadmiumfunken, dessen Spektrum in der Nähe der zu untersuchenden Linie 2537 keine die Absorption störende Linie zeigte. Das Absorptionsrohr wurde während des Versuchs durch ein Wasserbad mit Rührvorrichtung auf konstanter Temperatur gehalten. Das Gefäß war, um das ultraviolette Licht passieren zu lassen, mit einem Quarzfenster versehen, und die Temperatur konnte bei gutem Rühren bis auf $0{,}1^{0}$ genau konstant gehalten werden.

Das Absorptionsrohr hatte eine Länge von 3 cm und war aus Eisen verfertigt. Er erwies sich jedoch als notwendig, das Rohr zu vernickeln, um das Eisen in dem heißen Wasser gegen allzu rasches Rosten zu schützen. An den Enden wurde das Rohr durch dicke Quarzplatten geschlossen, die zwischen Packungen von Leder und Gummi von Überwurfmuttern gegen die Enden des Rohres gepreßt wurden.

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

Gummipackungen, welche aus gewöhnlichen dicken Gasschläuchen hergestellt wurden, haben sich zu diesem Zwecke sehr gut bewährt. Als störende Gase wurden Kohlendioxyd und Stickstoff angewandt, welche aus Bomben durch eine Druckleitung, die mit einem Manometer versehen war, in das Absorptionsrohr geleitet wurden.

Das Absorptionsrohr und die Packungen der Zuleitungen waren so dicht, daß ein einmal hergestellter Druck während des Versuchs nicht mehr als um $^1/_{10}$ Atm. sank; ein solcher kleiner Gasverlust war für unsere Versuche völlig bedeutungslos. Das angewandte hydraulische Doppelmanometer der Firma Schäffer & Budenberg wurde mit großer Sorgfalt durch Vergleichung mit verschiedenen Quecksilbermanometern nachgeprüft.

§ 4. Resultate der Versuche mit Kohlendioxyd als verbreiterndem Gas. Halbbreite und maximaler Absorptionskoeffizient. Mit Kohlendioxyd als verbreiterndem Gas wurden drei Versuchsreihen bei verschiedenen Drucken, bzw. 10, 25,5 und 36 Atm., ausgeführt. In jeder Versuchsreihe wurden mehrere Platten bei konstant gehaltenem Drucke und wechselnder Temperatur aufgenommen. Nur auf diese Weise ist es möglich, den Einfluß des Koppelungseffekts bei unveränderter Lorentzscher Verbreiterung zu untersuchen, und zwar gelingt dies wegen der raschen Variation des Quecksilberdrucks bei wechselnder Temperatur sehr gut. Die drei Versuchsreihen bei 10, 25,5 und 36 Atm. Druck sind ausgeführt, um den Einfluß des Druckes auf den Koppelungseffekt, und weiter um den Druckeffekt bei unveränderter

Tabelle 1.

Aufnahme Nr.	Druck Atm.	Temperatur t^0 C	Zahl N der abs. Atome im cm^3	$2\nu'$ sec^{-1}	$(n\varkappa)_m$
92 a	10	36,0	$1{,}52 \cdot 10^{14}$	$1{,}73 \cdot 10^{11}$	$4{,}12 \cdot 10^{-7}$
92 b	10	42,1	2,33	1,92	5,50
93 a	10	45,4	2,97	2,15	6,50
93 b	10	54,5	5,39	2,42	9,10
94 a	10	61,9	8,75	2,92	10,98
90 a	25,5	38,5	1,83	2,60	3,24
87 a	25,5	44,5	2,79	2,88	4,20
90 b	25,5	60,0	7,78	3,50	8,05
89 b	25,5	66,0	11,30	4,15	10,32
91 a	25,5	73,2	17,32	4,43	12,30
95 a	36	47,0	3,32	3,91	3,55
98 a	36	56,2	6,10	4,50	4,80
99 b	36	66,8	12,58	5,12	7,41
98 b	36	75,8	20,13	5,24	9,21

Zahl der absorbierenden Atome zu bestimmen. In Tabelle 1 sind die Resultate der drei erwähnten Versuchsreihen angegeben. Die Zahl N der absorbierenden Atome im Kubikzentimeter ist mit Hilfe der im Landolt-Börnstein 1923 angegebenen Tabelle über den Sättigungsdruck des Quecksilbers berechnet worden.

Man bemerkt sofort die sehr interessante Tatsache, daß die Breite der Linie bei konstant gehaltenem Totaldruck mit wachsender Atomzahl N auch rasch zunimmt. Dies zeigt, daß der Koppelungseffekt auch bei Quecksilber als eine wirksame Ursache der Linienverbreiterung hervortritt; um den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Linienbreite und Atomzahl klarzumachen, geben wir in Fig. 1 eine graphische Darstellung der Linienbreite als Funktion der Atomzahl wieder. Längs der Ordinate ist die Halbbreite in Schwingungszahlen, und längs der Abszisse die Atomzahl N aufgetragen. Die drei Kurven der Figur (1, 2 und 3) entsprechen den drei bei verschiedenen Gesamtdrucken ausgeführten Versuchsreihen, und jede dieser Kurven gibt die Verhältnisse bei konstant gehaltenem Totaldruck, bzw. 10, 25,5 und 36 Atm., wieder. Mit wachsendem Totaldruck werden die Kurven nach größerer Linienbreite verschoben, wie auch — wegen der dann steigenden Lorentzschen Stoßdämpfung — zu erwarten ist.

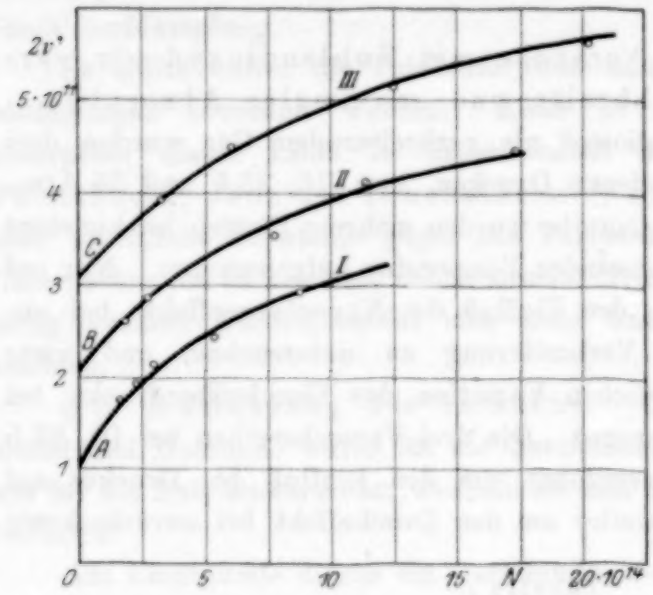


Fig. 1.
Beziehung zwischen der Breite und der Atomzahl.
I 10 Atm. CO_2. II 25,5 Atm. CO_2. III 36 Atm. CO_2.

In dieser Verbindung ist zu bemerken, daß die Kurven 1, 2 und 3, wenn sie von den Beobachtungspunkten an bis zu den Schnittpunkten A, B und C mit der Ordinatenachse verlängert werden, von dieser Achse verschiedene Linienstücke abschneiden, deren Längen OA, OB und OC dem angewandten Totaldruck ungefähr proportional sind. Weiter wollen wir auf den Umstand hinweisen, daß mit zunehmendem Totaldruck die Kurve eine schwach wachsende Neigung gegen die Abszissenachse be-

kommt, d. h. die Wirkung der Koppelung tritt bei zunehmendem Drucke kräftiger hervor.

Wir kommen weiter unten, während der Diskussion, auf diese interessanten Beziehungen zurück, vorläufig geben wir in Fig. 2 eine graphische Darstellung der Linienbreite $2\nu'$ als Funktion des maximalen Absorptionskoeffizienten $(n\varkappa)_m$ bei konstantem Totaldruck wieder. Die Kurven 1, 2 und 3 entsprechen wieder den drei bei verschiedenen Totaldrucken, 10, 25,5 und 36 Atm., ausgeführten Versuchsreihen.

Es ist bemerkenswert, daß die Beziehung zwischen $2\nu'$ und $(n\varkappa)_m$ eine lineare zu sein scheint. Zwar geht eine solche lineare Beziehung zwischen diesen Größen als das Resultat der Koppelungstheorie hervor; in diesem Falle aber ist ja die Breite nicht ausschließlich von dem Koppelungseffekt, sondern in mäßiger Ausdehnung auch von der Lorentzschen Stoßdämpfung verursacht, und eine Übereinstimmung mit der Theorie war deshalb hier nicht von vornherein sichergestellt.

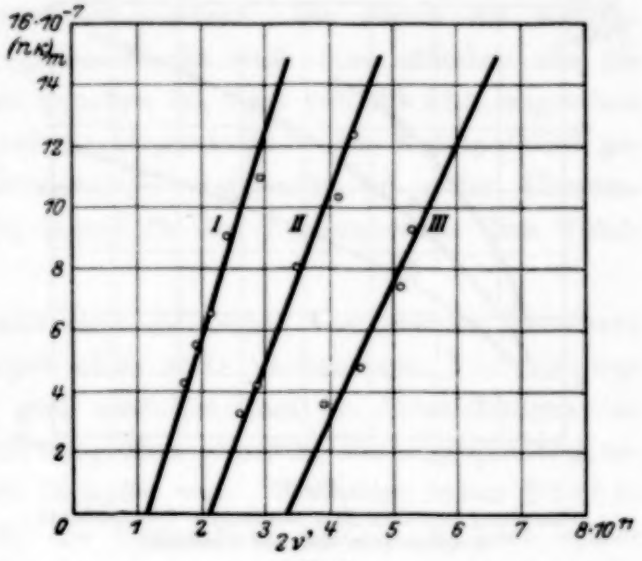


Fig. 2.
Beziehung zwischen der Breite und dem maximalen Absorptionskoeffizienten.
I 10 Atm. CO_2. II 25,5 Atm. CO_2. III 36 Atm. CO_2.

Eine Vergrößerung des totalen Gasdrucks hat eine Verschiebung der Kurve nach größeren Wellenlängen zur Folge, und hierin dürfen wir eine unter diesen Bedingungen wachsende Lorentzsche Stoßdämpfung sehen. Auch diese Kurven haben wir von den Beobachtungspunkten bis zu den Schnittpunkten A, B und C mit der Koordinatenachse verlängert, und erhalten dann dieselben von dieser Achse abgeschnittenen Linienstücke OA, OB und OC, die wir in Fig. 1 gefunden haben.

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten $(n\varkappa)_m$ und der Zahl N der absorbierenden Atome im Kubikzentimeter, und wie früher entsprechen die Kurven 1, 2 und 3 den bei den verschiedenen Drucken ausgeführten Versuchsreihen. Es geht aus diesen Kurven hervor, daß die bis jetzt ge-

machte Annahme, daß der maximale Absorptionskoeffizient mit der Zahl der absorbierenden Atome proportional anwachse, nicht korrekt ist.

Die Beziehung zwischen $(n\varkappa)_m$ und N ist keine lineare, sondern die Kurven 1, 2 und 3 haben alle eine ungefähre Parabelform, auch sind nicht — wie früher von Füchtbauer und Hofmann[1]) angenommen — die $(n\varkappa)_m$-Werte bei konstant gehaltener Temperatur dem Totaldruck umgekehrt proportional.

Füchtbauer und Hofmann haben diesen Satz für die Cäsiumlinie 4555 bei einer Temperatur von 129,76° und innerhalb eines Druckintervalls von 236 bis 157 cm experimentell bewiesen. Für größere $(n\varkappa)_m$-Werte und größere Druckintervalle ist dieser Satz, wie es scheint, nicht gültig, wie aus unseren Kurven in Fig. 3 hervorgeht.

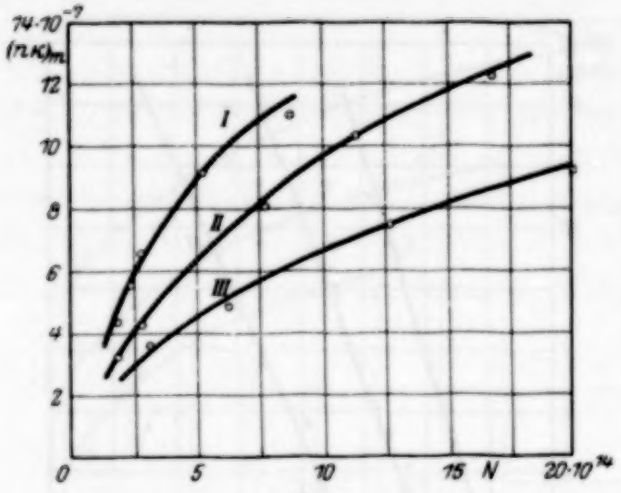


Fig. 3.
Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten und der Atomzahl.

§ 5. Diskussion der Resultate. Die mit der Atomzahl N rasch zunehmende Breite (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1) ist ein Zeichen dafür, daß auch für Quecksilber unter den angewandten Versuchsbedingungen die Verbreiterung durch die Wechselwirkung zwischen den gleichartigen Atomen — oder wie wir es zu bezeichnen gewählt haben, die Verbreiterung durch Koppelung — wirksam werden muß. Offenbar wird aber die Verbreiterung in den von uns untersuchten Fällen durch ein enges Zusammenwirken der Lorentzschen Stoßdämpfung mit der Koppelung verursacht, und es ergibt sich dann die Frage: Ist es möglich, diese zwei Verbreiterungsursachen zu trennen? Oder was auf dasselbe herauskommt: Ist es möglich, eine reine Lorentzsche Verbreiterung durch Stoßdämpfung bzw. eine reine Koppelungsverbreiterung, die nicht von anderen Verbreiterungsursachen störend beeinflußt ist, experimentell zu untersuchen?

Auf Grund der vorangehenden Darlegungen können wir ohne Schwierigkeiten die Bedingungen feststellen, die erfüllt sein müssen, um

[1]) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, l. c.

eine Lorentzsche Verbreiterung durch Stoßdämpfung möglichst rein zu bekommen. Erstens muß — um die Verbreiterung durch Koppelung zurückzudrängen — mit einer kleinen Konzentration des absorbierenden Gases gearbeitet werden, und zweitens müssen die übrigen Ursachen der Verbreiterung vernachlässigt werden können. Wie früher erwähnt, ist dies letztere auch für unsere Versuchsbedingungen der Fall, und die von uns bei kleiner Quecksilberdampfkonzentration gemessene Breite gibt deshalb die reine Lorentzbreite annähernd richtig wieder. Doch kann nur eine Extrapolation unserer Messungen auf die Atomzahl Null den ganz richtigen Wert der Lorentzbreite liefern, und dies ist auch in Fig. 1 und 2 durch Verlängerung der Kurven bis zu den Schnittpunkten mit der Achse ausgeführt worden. Die durch die Achsenlänge OA, OB und OC gegebene Breite muß dann offenbar als die richtige Lorentzbreite bei den Drucken 10, 25,5 und 36 Atm. angesehen werden. Wenn Rücksicht auf die Ungenauigkeit der Extrapolation genommen wird, ist diese Lorentzsche Halbbreite, in guter Übereinstimmmung mit der Theorie, innerhalb der Fehlergrenzen dem Totaldruck proportional.

Unseren Messungen gemäß muß die früher von anderen Forschern gefundene Lorentzbreite wegen einer stets vorhandenen Verbreiterung durch Koppelung immer zu groß ausfallen, und die Abweichungen von den richtigen Werten sind um so größer, je größer die angewandte Konzentration des absorbierenden Dampfes war. Trotzdem haben Füchtbauer und Hofmann[1]) für die Cäsiumlinie 4555 Å.-E., und später Füchtbauer, Joos und Dinckelacker[2]) für die Quecksilberlinie 2537 Å.-E. eine recht gute Proportionalität zwischen Breite und Totaldruck gefunden. Die Messungen über die Cäsiumlinie wurden bei konstanter Temperatur, also auch bei konstantem Dampfdruck, ausgeführt. Die Variation der Breite wurde aber nur innerhalb des kleinen Druckbereichs von 118 bis 236 cm Quecksilber untersucht, und es ergaben sich im einzelnen bei der Drucksteigerung Abweichungen bis zu 14 Proz. Da bei diesen Messungen die Zahl N der absorbierenden Atome konstant gehalten wurde, und demnach die Bedingungen, die der Verbreiterung durch Koppelung günstig sind, nicht variiert wurden, so ist in diesem Falle die Übereinstimmung der Messungen mit der Theorie doch verständlich. In betreff der Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker

[1]) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
[2]) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, ebenda **71**, 204, 1923.

über die Quecksilberlinie 2537 Å.-E. ist zu bemerken, daß diese bei ganz kleinen Dampfkonzentrationen, und zwar bei schwach variierenden maximalen Absorptionskoeffizienten ausgeführt sind. Nach Fig. 1 und 2 ist dann eine recht gute Proportionalität zwischen Breite und Totaldruck zu erwarten. Doch macht sich bei diesen Messungen bei kleinen Quecksilberdampfkonzentrationen der Koppelungseffekt gut bemerkbar. Wie früher erwähnt, geben die Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker als Resultat, daß die Lorentzverbreiterung mit Kohlendioxyd und Wasserstoff als verbreiterndes Gas erheblich größer ist als die Verbreiterung durch Stickstoff und Argon. Die Versuche mit Kohlendioxyd und Wasserstoff sind aber bei einer höheren Temperatur, d. h. bei einer größeren Zahl der absorbierenden Atome ausgeführt worden als die Versuche mit Argon und Stickstoff, und nach unseren Messungen ist dann zu erwarten, daß die Verbreiterung durch Koppelung bei diesen Untersuchungen sich derart geltend gemacht hat, daß die Breite bei konstant gehaltenem Drucke bei einer höheren Temperatur größer ausfallen muß als bei einer niedrigeren. So lassen sich die verschiedenen Wirkungen der verschiedenen verbreiternden Gase zwanglos auf die Wirkung der Koppelung zurückführen. Um dieser Annahme eine quantitative Prüfung zu geben, entnehmen wir aus einer Tabelle der Abhandlung von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker die Breite der Linie, welche bei gleichem Totaldruck der verschiedenen verbreiternden Gase gemessen ist, und führen die hier gefundenen Werte in das Diagramm der Fig. 4 ein, was die Breite als Funktion der Atomzahl N darstellt.

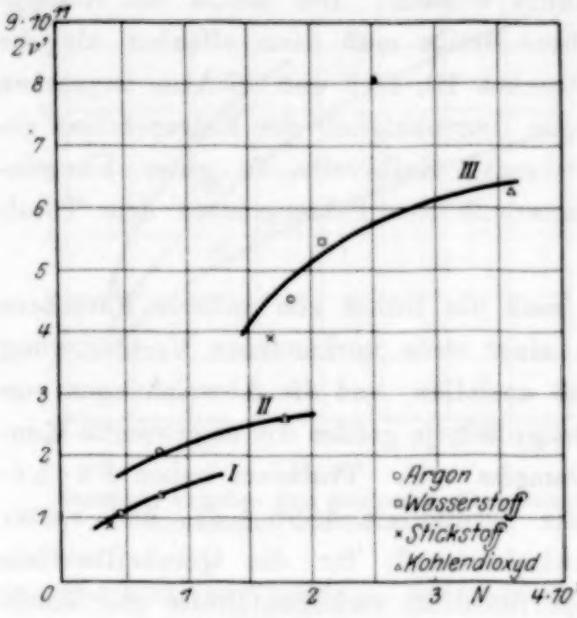


Fig. 4.
Beziehung zwischen der Breite und der Atomzahl nach Füchtbauer, Joos und Dinckelacker.

Die Zahlen N sind mit Hilfe der angewandten Temperaturen berechnet. Die Kurven 1, 2 und 3 geben die gemessene Breite bei den Drucken 10, 25 und 50 Atm. wieder, und die verschiedenen Beobachtungspunkte der einzelnen Kurven entsprechen den Messungen mit verschiedenen

verbreiternden Gasen. Man wird die sehr wichtige Tatsache bemerken, daß die Breite ohne Ausnahme mit der Atomzahl gesetzmäßig anwächst, und daß zwischen diesen Kurven und den Kurven der Fig. 1 eine große Ähnlichkeit besteht. Unsere Kurven der Fig. 1 erstrecken sich über ein weit größeres Gebiet der Atomzahl N, es läßt sich aber doch eine ganz gute quantitative Übereinstimmung zwischen diesen Kurven der Fig. 1 und den Kurven der Fig. 4 nachweisen. Dies besagt, daß die Verschiedenheit der Linienbreite bei Anwendung verschiedener verbreiternder Gase in den Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker nicht auf einer verschiedenen Wirkung der verschiedenen verbreiternden Gase beruht, sondern auf eine Wirkung der Koppelung zurückzuführen ist. Es ist freilich nicht ausgeschlossen, daß die verschiedenen Gase eine verschiedene verbreiternde Wirkung auf die Linien ausüben, doch wäre ein eventueller derartiger Effekt nicht von der Größenordnung, welche von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker angegeben ist. So deutet die verhältnismäßig kleine Breite, die bei einem Stickstoffdruck von 50 Atm. gemessen ist (Kurve 3), darauf hin, daß es sich hier wirklich um ein verschiedenes Verbreiterungsvermögen der verschiedenen Gase handelt. Diese Frage wollen wir jedoch später in Verbindung mit weiteren Versuchen besprechen.

Während die Lorentzbreite am richtigsten durch Extrapolation der Breite auf die Atomzahl Null bestimmt werden kann, scheint es schwieriger, eine reine Koppelungsbreite experimentell festzulegen. Die Bedingungen, welche für diese Art der Verbreiterung am günstigsten sind, sind eine hohe Dampfkonzentration in Verbindung mit einem kleinen Totaldruck; aber die unter diesen Bedingungen ausgeführten Messungen der Linienbreite müssen offenbar auch von der Lorentzschen Stoßdämpfung beeinflußt werden.

Es dürfte jedoch möglich sein, aus unseren Messungen die Kenntnis von der Größenordnung der reinen Koppelungsverbreiterung zu erhalten. Zwar ist die Breite der Linie in allen untersuchten Fällen durch eine enge Zusammenwirkung der Lorentzschen Stoßdämpfung mit der Koppelung gegeben, wofür auch die schwach zunehmende Neigung der Kurven $(2\nu' - N)$ mit zunehmendem Drucke gegen die Achse ein Zeichen ist; doch ist die Verschiedenheit im Verlauf der Kurven 1 und 3 ganz klein, und wir machen deshalb keinen großen Fehler, wenn wir die Koppelungsbreite gleich der Differenz zwischen der gemessenen Halbbreite $2\nu'$ und der geschätzten reinen Lorentzbreite $2b$ setzen. Wir wollen die so gemessene Koppelungsbreite mit derjenigen Breite, welche

nach der Koppelungstheorie von J. Holtsmark in diesem Falle zu erwarten ist, vergleichen.

Wir entnehmen zu diesem Zwecke der Fig. 1 den Wert $2 \cdot 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}$ für die angenäherte Koppelungsbreite $2\nu' - 2b$ bei der Atomzahl $N = 10 \cdot 10^{14}$. Nach der Theorie ist die Koppelungsbreite durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$2\nu' - 2b = 2{,}63 \cdot 10^{7} \frac{\sqrt{N}}{r_0^{3/2}\, 2\nu_0},$$

wo N die Atomzahl und r_0 den Atomradius der absorbierenden Atome bedeutet. r_0 hat für das Quecksilberatom ungefähr den Wert $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm, und wenn wir in der obigen Gleichung die gemessenen Größen für $2\nu'$ und N einsetzen, erhalten wir für den Atomradius des Quecksilberatoms folgenden Wert:

$$r_0 = 1{,}47 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Diese Zahl ist ein wenig zu klein, sie gibt aber die richtige Größenordnung ganz gut wieder.

Nach der Theorie ist die Koppelungsbreite der Wurzel aus der Zahl der absorbierenden Zentren pro Kubikzentimeter proportional, und es ist interessant, daß die Kurven $2\nu' - 2b$, welche sich aus der Fig. 4 durch Parallelverschiebung der Abszissenachse um einen Abstand $2b$ ergeben, mit genügender Genauigkeit auf folgende Weise ausgedrückt werden können:

$$2\nu' - 2b = \mathrm{const}\,\sqrt{N}.$$

Mit abnehmendem Totaldruck nimmt die Konstante einen kleineren Wert an.

Um die Abnahme der Neigung der Kurven mit abnehmendem Drucke, d. h. die Abnahme der Konstante, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, haben wir bei einem Totaldruck von 1 Atm. einige Messungen der Linienbreite bei hohen Dampfkonzentrationen ausgeführt. Wir haben in diesen Versuchen als Absorptionsrohr ein kurzes Quarzrohr, welches an den Enden mit angeschmolzenen durchsichtigen geschliffenen Quarzplatten versehen war, verwandt; das Rohr wurde während des Versuches in einem elektrischen Ofen erhitzt. Der Ofen, welcher 10 cm länger als das Absorptionsrohr war, wurde innen, um den Wärmeausgleich zu erleichtern, mit einem dicken Kupferrohr versehen; die Enden des Ofens waren mit durchsichtigen Quarzfenstern verschlossen, um die Wärmestrahlung zu verhüten. Die Temperatur im Ofen konnte mit einem Thermoelement gemessen und während des Versuches innerhalb $^1/_2{}^0$ konstant gehalten werden.

In dieser Weise haben wir für die Breite der Linie bei 1 Atm. und bei der Atomzahl $N = 133 \cdot 10^{14}$ den Wert

$$2\nu' = 3{,}9 \cdot 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

gefunden.

Die Lorentzbreite muß für diesen Fall kleiner als $0{,}1 \cdot 10^{11}$ sein, und mit einer Koppelungsbreite von $3{,}8 \cdot 10^{11}$ erhalten wir für r_0 den Wert:

$$r_0 = 1{,}98 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Diese Zahl gibt vielleicht den richtigen Wert von r_0 besser als die erste wieder, und die Zunahme der Zahl r_0 ist ein Zeichen dafür, daß die Neigung der Kurven mit abnehmendem Drucke auch abnimmt. Eine streng quantitative Vergleichung zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen ist aber zurzeit nicht möglich, denn die Koppelungsbreite ist immer durch den Einfluß der Lorentzverbreiterung gestört. Im Interesse der Einfachheit der Rechnung sind in den jetzigen theoretischen Überlegungen die Stoßwirkungen neben dem Koppelungseffekte ganz ignoriert werden. Es ist eine Aufgabe der Theorie, Untersuchungen darüber anzustellen, welchen Einfluß die Zusammenstöße in Verbindung mit den Koppelungswirkungen auf den Absorptionsvorgang haben, eine Aufgabe, die jedoch sehr schwer durchführbar zu sein scheint.

§ 6. Vergleich der absoluten Zahl der Zusammenstöße mit der Störungszahl. Nach unseren bisherigen Überlegungen muß die Lorentzsche Verbreiterung durch Stoßdämpfung immer von einer Verbreiterung durch Koppelung begleitet werden, und die Wirkungen der letzteren treten um so kräftiger hervor, je größer die angewandte Konzentration der absorbierenden Atome ist. Man darf deshalb annehmen, daß die früher ausgeführten Messungen über die Lorentzbreite immer zu hohe Werte gegeben haben, und daß deshalb auch die auf Grund der Versuche gemachten Schlußfolgerungen mit Fehlern behaftet waren. Wir haben früher einige Beispiele in Verbindung mit unseren Natriumversuchen mitgeteilt und wollen hier ein neues Beispiel dafür geben.

Nach der Stoßdämpfungstheorie von Lorentz[1]) ist die halbe Halbbreite der durch Zusammenstöße verbreiterten Linie $\nu' = \frac{1}{\tau}$, wo τ die mittlere Zeit zwischen zwei Störungen ist; hiernach muß die halbe Halbbreite gleich der Zahl der dämpfenden Störungen pro Sekunde sein. Nun ist es aber bekanntlich möglich, diese sekundliche Zahl der Zusammen-

[1]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. 8, 501, 1906.

stöße der Moleküle auch mit Hilfe der kinetischen Gastheorie nach der Formel

$$Z = 2\sigma^2 n_1 \sqrt{\pi} \sqrt{C_m^{-2}} \cdot \sqrt{\frac{2}{3} \frac{m + m_1}{m_1}}$$

zu berechnen[1]), worin m die Masse der absorbierenden Moleküle und m_1 die Masse der Moleküle des indifferenten verbreiternden Gases bedeutet, deren Zahl pro Volumeneinheit n_1 ist.

σ ist die Summe der zwei Molekülradien und C_m^2 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für das Molekül des absorbierenden Gases.

Füchtbauer und Hofmann[1]) haben die so berechnete Zahl mit der für einige Cäsiumlinien gemessenen Halbbreite verglichen, sie haben jedoch immer durch ihre Messungen eine vielmal größere Stoßzahl bekommen, als nach der kinetischen Gastheorie zu erwarten war.

Für die Cäsiumlinie 4555 Å.-E. haben sie z. B. bei der Temperatur $t = 129{,}76^0$ C und dem Drucke $P = 236$ cm die Halbbreite $2\nu' = 6{,}4 \cdot 10^{11}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gefunden, d. h.

$$\nu' = 3{,}2 \cdot 10^{11},$$

die gaskinetische Berechnung liefert für diesen Fall:

$$Z = 1{,}0 \cdot 10^{10}.$$

Also ist die Zahl der dämpfenden Störungen 32 mal so groß wie die Zahl der aus der Gastheorie berechenbaren Zusammenstöße, und in dieser groben Diskrepanz hat man den größten Mißerfolg der Lorentzschen Theorie gesehen. Wenn wir nun aber die Annahme machen, daß neben der reinen Lorentzbreite auch die Koppelungsbreite von Füchtbauer und Hofmann gemessen ist, so können wir diese große Diskrepanz durch die Wirkung des letzten Effektes erklären. Leider ist der Cäsiumdampfdruck bei 129° nicht bekannt, er beträgt aber schon bei 244° 0,29 mm und wird deshalb bei 129° ganz beträchtlich sein, und zwar so beträchtlich, daß die gemessene Breite vielleicht in allem Wesentlichen durch die Wirkung der Koppelung gegeben ist.

Ein Zeichen dafür, daß es sich hier um eine Wirkung der Koppelung handelt, muß man in der Tatsache sehen, daß eine Messung von Füchtbauer und Schell[2]) über die Natriumlinie 5890 Å.-E. eine weit bessere Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlen gibt. Diese Messungen sind nämlich bei einer geringeren Konzentration des absorbierenden

[1]) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
[2]) Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.

Dampfes ausgeführt (174°), weshalb der Koppelungseffekt sich in diesem Falle nicht so gut bemerkbar machen kann. Die gemessene Breite war in diesem Falle nur 18mal so groß wie die Zahl der Zusammenstöße.

Wir wollen dann dazu übergehen, mit Hilfe unserer Quecksilberversuche eine ähnliche Vergleichung der absoluten Zahl der Zusammenstöße mit der Störungszahl auszuführen, und wollen zu diesem Zwecke die reine, auf die Atomzahl Null extrapolierte Lorentzbreite benutzen. Nach Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes läßt sich die obige für die Stoßzahl Z geltende Formel in die folgende überführen (vgl. Füchtbauer und Hofmann, l. c.):

$$Z = 2\sigma^2 N_0 \frac{p}{760} \sqrt{C_0^2} \sqrt{\frac{2}{3}\pi m_{H_2} \frac{m + m_1}{m \cdot m_1} \frac{T_0}{T}}.$$

Dabei ist C_0^2 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Wasserstoffmoleküls, m_{H_2} dessen Masse, N_0 die Loschmidtsche Zahl. Für C_0 gibt Landolt-Börnstein den Wert 169200 cm/sec, für den Molekulardurchmesser des Kohlendioxyds den Wert $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Durchmesser des Quecksilberatoms hat, wie früher erwähnt, den Wert $3{,}50 \cdot 10^{-8}$ cm. Wir benutzen für die Atomradien des Kohlendioxyds und Quecksilbers die Werte $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm und $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm und erhalten für σ den Wert $3{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Formel liefert dann für die gaskinetische Stoßzahl:

$$Z = 0{,}9 \cdot 10^{11}.$$

Die nach Fig. 1 auf die Atomzahl Null extrapolierte Breite ist rund

$$2\nu' = 2 \cdot 10^{11},$$

d. h.

$$\nu' = 1 \cdot 10^{11}.$$

Also ist die Zahl der dämpfenden Störungen in diesem Falle in guter Übereinstimmung mit der aus der Gastheorie berechenbaren Zahl. Wir haben in diesen Berechnungen die zurzeit als die richtigsten angesehenen Werte für die Radien des Kohlendioxyd- und Quecksilbermoleküls angewandt, und eine eventuelle kleine Korrektion dieser Größen kann die gute Übereinstimmung der zwei Zahlen nicht umstoßen. Diese gute Übereinstimmung scheint sehr bemerkenswert. Sie ist für die Lorentzsche Stoßdämpfungstheorie eine kräftige Stütze, um so mehr, als auch die früheren Diskrepanzen zwischen dieser Theorie und den Experimenten sich auf die Wirkung einer Koppelung der absorbierenden Atome zurückführen lassen.

§ 7. Die Gesamtabsorption. Nach der Quantentheorie von Bohr muß angenommen werden, daß die Intensität der Spektrallinien durch die Übergangswahrscheinlichkeiten b_{ik} und a_{ki} bestimmt wird. Die Stärke der Absorption entspricht der Häufigkeit der Elektronensprünge von einem inneren Zustand i bis zu einem äußeren Zustand k, und der Wahrscheinlichkeitsfaktor b_{ik} ist, wie erwähnt, durch die folgende Beziehung gegeben:

$$b_{ik} = \frac{4\pi}{Nh} \int n \varkappa \, d\nu.$$

Die Größe ist durch Planimetrieren der $n\varkappa$-Kurven einer experimentellen Bestimmung zugänglich. Es kommt auf dasselbe heraus, die Größe f_k der allgemeinen Dispersionsformel zu bestimmen:

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_k^2 + i\nu\nu_k' - \nu^2},$$

wo n der Brechungsindex, N die Atomzahl der absorbierenden Atome pro Volumeneinheit, e die Ladung und m die Masse eines Elektrons, ν_k die Frequenz der verschiedenen Absorptionslinien, ν_k' ihre Halbbreite sind, und f_k eine für die Stärke der Dispersion charakteristische Konstante bedeutet, welche auch durch die folgende Beziehung gegeben ist:

$$f_k = \frac{\mathfrak{N}}{N},$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der die Absorption und Dispersion bedingenden Resonatoren ist.

Nach Ansätzen, welche zuerst von Ladenburg[1]) gemacht sind, besteht die folgende Beziehung zwischen $\mathfrak{N}$ und b_{ik}:

$$\mathfrak{N} = Nh\nu_k \frac{m}{\pi e^2} b_{ik},$$

wonach

$$f_k = \frac{m \cdot h\nu_k}{\pi e^2} \cdot b_{ik}$$

oder

$$f_k = \frac{4 m \nu_k}{Ne^2} \int n \varkappa \, d\nu.$$

Auch f_k ist hiermit durch Absorptionsmessungen experimentell bestimmbar, und wir wollen im folgenden diese Konstante für die Quecksilberlinie 2537 Å.-E. auswerten.

Es ist bezüglich dieser Konstante f_k eine sehr wichtige Frage, ob sie als absolute Konstante angesehen werden darf, oder ob sie durch

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921.

äußere Einwirkungen, insbesondere durch störende Atome, oder durch Koppelungswirkungen zwischen den absorbierenden Zentren beeinflußt wird.

R. Minkowski[1]) hat durch Messungen der Magnetorotation gefunden, daß, bei Zusatz von Stickstoff zu gesättigtem Na-Dampf, die f-Werte beträchtlich herabsanken, und Füchtbauer, Joos und Dinckelacker[2]) haben später dieselbe Frage aufgenommen, indem sie die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von der Dichte des störenden Gases für die Quecksilberlinie 2537 untersuchten. Sie haben gefunden, daß die Anwesenheit eines Fremdgases die durch $\int n \varkappa d\nu$ gemessene Gesamtabsorption herabsetzt, und daß diese Gesamtabsorption mit wachsender Dichte des störenden Gases abnimmt. Es wurde die Wirkung verschiedener störender Gase auf die Gesamtabsorption untersucht, und es zeigte sich, daß Kohlendioxyd einen größeren Einfluß auf die Absorption hatte als die übrigen Gase: Stickstoff, Wasserstoff und Argon. Durch Extrapolation auf die Dichte Null wurde die nicht durch Fremdgase beeinflußte Gesamtabsorption bestimmt, und das Verhältnis $N/\mathfrak{N}$ wurde in dieser Weise festgelegt. Es hatte etwa den Wert 35 (d. h. $f_k = 1/35$).

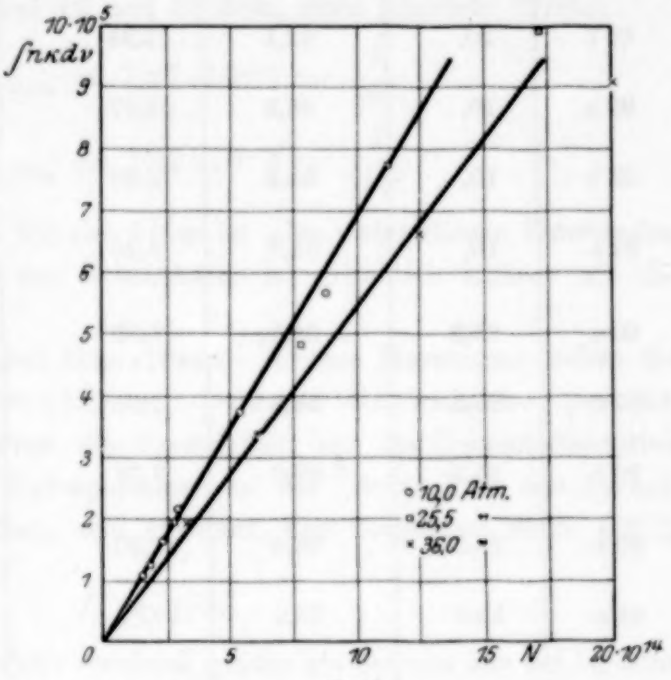


Fig. 5.
Die Gesamtabsorption bei verschiedenen Drucken des Kohlendioxyds.

Um f_k für unseren Fall zu bestimmen, haben wir unsere $n\varkappa$-Kurven planimetriert. Wir möchten in dieser Verbindung darauf aufmerksam machen, daß im vorliegenden Falle das Integral $\int n \varkappa d\nu$ nicht durch das Produkt $(n\varkappa)_m \nu'$ ersetzt werden kann. Erstens besteht ein großer Unterschied zwischen den Absolutwerten dieser Größen; zweitens ist das Ver-

[1]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **23**, 69, 1922.
[2]) Chr. Füchtbauer, G. Joos und Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

hältnis $\frac{\int n \varkappa d\nu}{(n\varkappa)_m \nu'}$ in diesem Falle für die verschiedenen Verbreiterungen nicht dasselbe. In Tabelle 2 sind unsere Resultate zusammengestellt.

Tabelle 2.

Aufnahme Nr.	Druck Atm.	Temperatur °C	Zahl N der abs. Atome im cm³	Gesamtabsorption $\int n \varkappa d\nu$	f_k
92 a	10,	36,0	$1{,}52 \cdot 10^{14}$	$10{,}7 \cdot 10^4$	$\frac{1}{78{,}2}$
92 b	10,	42,1	2,33	16,2	$\frac{1}{79{,}2}$
93 a	10,	45,4	2,97	21,8	$\frac{1}{74{,}8}$
93 b	10,	54,3	5,39	37,3	$\frac{1}{80{,}0}$
94 a	10,	61,9	8,75	56,6	$\frac{1}{85{,}1}$
90 a	25,5	38,5	1,83	12,5	$\frac{1}{80{,}5}$
87 a	25,5	44,5	2,79	19,1	$\frac{1}{80{,}2}$
90 b	25,5	60,0	7,78	48,3	$\frac{1}{88{,}7}$
89 b	25,5	66,0	11,30	77,4	$\frac{1}{81{,}1}$
91 a	25,5	73,2	17,32	99,4	$\frac{1}{96{,}0}$
95 a	36	47,0	3,32	19,4	$\frac{1}{94{,}2}$
98 a	36	56,2	6,10	34,0	$\frac{1}{98{,}6}$
99 b	36	66,8	12,58	66,1	$\frac{1}{104{,}6}$
98 b	36	75,8	20,13	91,2	$\frac{1}{121{,}2}$

Der besseren Übersicht halber geben wir in Fig. 5 die Resultate in graphischer Darstellung wieder. Längs der Abszissenachse ist die Atomzahl N, längs der Ordinate die durch $\int n \varkappa d\nu$ gemessene Gesamtabsorption aufgetragen. Um die Messungen bei den verschiedenen Drucken, 10, 25,5 und 36 Atm., zu unterscheiden, haben wir die Punkte des Diagramms für die verschiedenen Drucke verschieden bezeichnet.

Die Kurven für 10 und 36 Atm. sind eingetragen. Es geht aus diesen Kurven hervor, daß die Gesamtabsorption ganz gut proportional

der Zahl der absorbierenden Atome anwächst. Die zwei Punkte bei größter Atomzahl weichen vielleicht ein wenig von diesem Gesetz ab, doch halten wir die beiden Messungen wegen eines beginnenden Einflusses einer in der Nähe liegenden Emissionslinie auf die Randwerte der Absorptionslinie für ein wenig ungenau.

Es ist bemerkenswert, daß mit wachsendem Drucke des störenden Gases die Gesamtabsorption ein wenig abnimmt. Die Variation von 10 bis 36 Atm. ist nicht groß, aber doch gut bemerkbar.

Wir erhalten für f_k bei 10 und 36 Atm. etwa folgende Werte:

$$f_{k\,10\,\text{Atm. } CO_2} = 1{,}27 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{78{,}7},$$

$$f_{k\,.\,36\,\text{Atm. } CO_2} = 1{,}02 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{99{,}8}.$$

Die Resonatorenzahl für ein Atom ist also unter diesen Umständen sehr klein, d. h. die Zahl der Resonatoren ist erheblich kleiner als die Zahl der Atome.

§ 8. Diskussion der Resultate. Unsere Messungen haben die früheren Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker gestützt, indem ein deutlicher Einfluß des Fremdgases auf die Gesamtabsorption nachgewiesen ist. Nach Extrapolation auf die Dichte Null des Fremdgases haben diese Forscher, wie erwähnt, den folgenden Wert für f_k gefunden:

$$f_k = 1/35.$$

Dieser Wert ist ungefähr zweimal größer als der von uns bei 10 Atm. gefundene. Das stimmt damit überein, daß die f_k-Werte nach Füchtbauer, Joos und Dinckelacker rasch mit wachsendem Drucke des Fremdgases abnehmen.

Es ist schwer, dieser Abnahme der Absorption für ein Atom eine theoretische Erklärung zu geben, wenn man nicht mit Kuhn[1]) annehmen will, daß bei den verwendeten hohen Konzentrationen an fremden Gasen der für die Hg-Atome verfügbare Raum durch das Eigenvolumen der fremden Moleküle herabgesetzt wird, und daß die Hg-Atome nur in dem zurückbleibenden Volumen sich der Dampfspannung des Hg entsprechend verteilen können.

§ 9. Resultate der Versuche mit Stickstoff als verbreiterndem Gas. Halbbreite und maximaler Absorptionskoeffizient. In § 5, S. 605 wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Stickstoff eine

[1]) W. Kuhn, Det Kgl. Dan. Vid. Selsk., Mat-fys. Med **7**, Nr. 12, 1926.

kleinere verbreiternde Wirkung als Kohlendioxyd ausübt. Es wurde aber zur selben Zeit betont, daß der Unterschied des Verbreiterungsvermögens der zwei Gase nicht von der Größenordnung, welche Füchtbauer, Joos und Dinckelacker angegeben haben, sein konnte. Um dies näher zu untersuchen, haben wir die Linie 2537 Å.-E. durch Stickstoff verbreitert und ihre Breite und Intensität unter variierenden Versuchsbedingungen beobachtet. Die Messungen sind auf ähnliche Weise wie die Kohlendioxydversuche ausgeführt, indem bei einem bestimmten Stickstoffdruck (25,5 und 36 Atm.) eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedener Atomzahl N, d. h. bei verschiedener Temperatur, gemacht wurde. In Tabelle 3 sind die Resultate der Untersuchungen zusammengestellt.

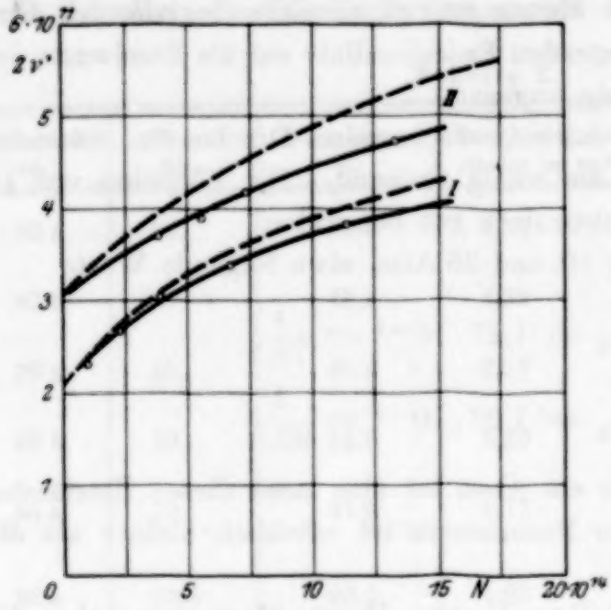


Fig. 6.
Beziehung zwischen der Breite und der Atomzahl.
I 25,5 Atm. N_2. II 36 Atm. N_2.

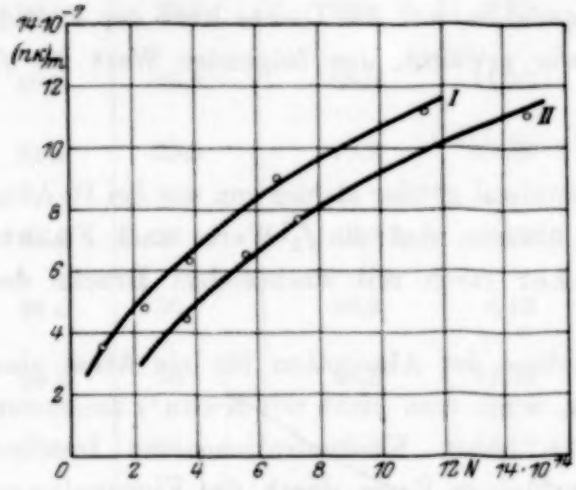


Fig. 7.
Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten und der Atomzahl.
I 25,5 Atm. N_2. II 36 Atm. N_2.

Wie leicht aus der Tabelle ersichtlich ist, begegnen wir denselben Verhältnissen, wenn Stickstoff anstatt Kohlendioxyd als verbreiterndes Gas angewandt wird. In Fig. 6 u. 7 geben wir die Resultate in graphischer Darstellung wieder. In Fig. 6 ist die Linienbreite, in Fig. 7 der maximale Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Zahl der absorbierenden Atome dargestellt.

Die Vergleichung dieser Kurven mit den entsprechenden für Kohlendioxyd, Fig. 1 und 3, zeigt, daß die Linienbreite, wenn Stickstoff anstatt

Kohlendioxyd als verbreiterndes Gas angewandt wird, ein wenig kleiner ausfällt, und daß gleichzeitig der maximale Absorptionskoeffizient ein wenig größer wird. Es scheint also wirklich, als ob verschiedene verbreiternde Gase einen verschiedenartigen Einfluß auf die Linien hätten, doch ist der Unterschied nicht groß.

Tabelle 3.

Aufnahme Nr.	Druck Atm.	Temperatur °C	Zahl N der absoluten Atome im cm³	Halbbreite $2\nu'$ sec^{-1}	$(n\varkappa)_m$
102 a	25,5	30,0	$0{,}97 \cdot 10^{14}$	$2{,}30 \cdot 10^{11}$	$3{,}51 \cdot 10^{-7}$
101 a	25,5	42,0	2,33	2,66	4,75
103 a	25,5	49,2	3,86	3,06	6,35
103 b	25,5	57,6	6,67	3,40	9,00
102 b	25,5	66,2	11,44	3,86	11,12
106 a	36	48,8	3,75	3,70	4,4
105 a	36	55,0	5,60	3,85	6,55
107 a	36	59,0	7,31	4,16	7,68
107 b	36	70,3	14,61	4,75	11,01

Übrigens stimmen die Resultate der Tabelle 3 mit unseren früheren Resultaten so gut überein, daß es an dieser Stelle nicht notwendig erscheint, sie einer näheren Besprechung zu unterziehen.

Tabelle 4.

Aufnahme Nr.	Druck Atm.	Temperatur °C	Zahl N der absoluten Atome im cm³	Gesamtabsorption $\int n\varkappa d\nu$	f_k
102 a	25,5	30,0	$0{,}97 \cdot 10^{14}$	$10{,}5 \cdot 10^4$	$\frac{1}{50{,}6}$
101 a	25,5	42,0	2,33	17,6	$\frac{1}{72{,}8}$
103 a	25,5	49,2	3,86	36,6	$\frac{1}{58{,}0}$
103 b	25,5	57,6	6,67	56,8	$\frac{1}{64{,}5}$
102 b	25,5	66,2	11,44	81,2	$\frac{1}{77{,}5}$
106 a	36	48,8	3,75	27,8	$\frac{1}{74{,}3}$
105 a	36	55,0	5,60	45,0	$\frac{1}{68{,}6}$
107 a	36	59,0	7,31	57,1	$\frac{1}{70{,}8}$
107 b	36	70,3	14,61	97,0	$\frac{1}{82{,}8}$

§ 10. Die Gesamtabsorption. Um die interessante Frage, ob Stickstoff dieselbe Wirkung wie Kohlendioxyd auf den f_k-Wert der Linie 2537 Å.-E. ausübt, zu untersuchen, wurden auch die $n\varkappa$-Kurven der Stickstoffversuche planimetriert. Wir haben in Tabelle 4 unsere Resultate zusammengestellt.

Die Messungen mit Stickstoff als verbreiterndem Gas zeigen in mancher Hinsicht dasselbe Resultat wie die Messungen mit Kohlendioxyd, wie aus der graphischen Darstellung der Fig. 8 ersichtlich. So ist die durch $\int n\varkappa dv$ gemessene Gesamtabsorption proportional der Zahl N der absorbierenden Atome im Kubikzentimeter. Die Punkte der höchsten Konzentration weichen jedoch, wie es scheint, ein wenig von diesem Gesetz ab. Wir halten aber diese bei großen Konzentrationen ausgeführten Messungen aus früher erwähnten Gründen für ein wenig ungenau.

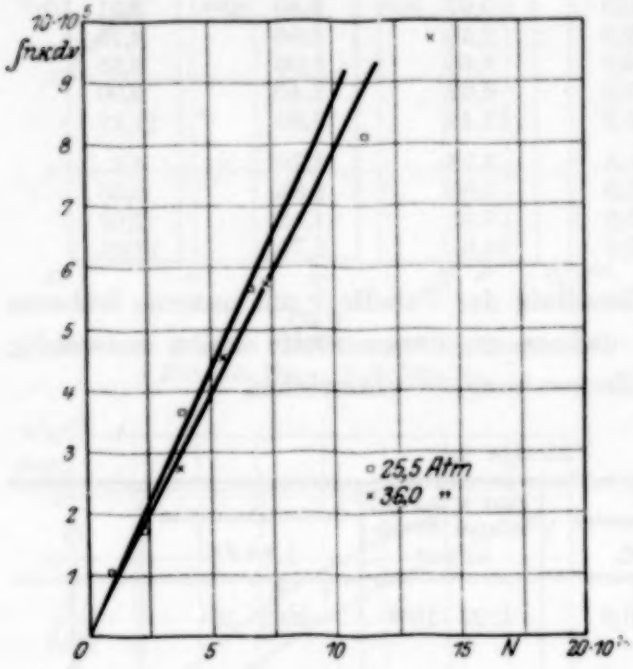


Fig. 8.
Die Gesamtabsorption bei verschiedenen Drucken des Stickstoffs.

Die Druckvariation des Fremdgases ist in diesen Versuchen sehr klein; ein Einfluß der Druckvariation auf die Gesamtabsorption in derselben Richtung wie in den Kohlendioxydversuchen ist jedoch merkbar, indem die Punkte bei steigendem Drucke ein wenig nach unten verschoben werden.

Bei 36 Atm. erhalten wir für f_k den Wert:

$$f_{k\,36\,\text{Atm. }N_2} = 1{,}46 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{68{,}5}.$$

Bei einem Kohlendioxyddruck von 36 Atm. haben wir früher für f_k den Wert 1/99,8 gefunden. Offenbar muß deshalb Kohlendioxyd einen größeren Einfluß auf die Gesamtabsorption als Stickstoff ausüben, welche Tatsache auch in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker steht.

Um diese verschiedenartige Wirkung der zwei Gase Stickstoff und Kohlendioxyd auf die Absorption zu erklären, hat W. Kuhn[1]) die Annahme gemacht, daß der Wirkungsradius des Kohlendioxydmoleküls ein wenig größer ist als derjenige des Stickstoffmoleküls, so daß die absorbierenden Zentren in geringerer Anzahl zwischen den Kohlendioxydmolekülen als zwischen den Stickstoffmolekülen verteilt werden können.

Zusammenfassung. Es werden im Anschluß an eine frühere Mitteilung über Intensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums die Resultate einiger neuerer Messungen der Intensität und der Breite der Quecksilberlinie 2537 mitgeteilt. Die Linie wird durch verschiedene Fremdgase verbreitert, und die Breite wird bei konstant gehaltenem Totaldruck und variierender Quecksilberdampfkonzentration gemessen. Hierbei wird in Übereinstimmung mit den früher ausgeführten Natriumversuchen und den Forderungen der Koppelungstheorie von J. Holtsmark eine mit wachsender Konzentration des absorbierenden Dampfes zunehmende Breite gefunden. Unter den angewandten Versuchsbedingungen wird die Breite der Linie in allem wesentlichen durch Zusammenwirken der Lorentzschen Stoßdämpfung und der Koppelung bestimmt.

Durch Korrektion für die Lorentzverbreiterung wird die reine Koppelungsbreite geschätzt, und diese Breite stimmt der Größenordnung nach gut mit derjenigen Breite überein, welche nach der Holtsmarkschen Theorie zu erwarten ist.

Durch Extrapolation auf die Atomzahl Null wird die reine, nicht durch Koppelung beeinflußte Lorentzbreite berechnet, und die mit dieser Breite berechnete Störungszahl stimmt mit der absoluten Zahl der Zusammenstöße im Gase gut überein. Es wird darauf hingewiesen, daß die früheren Messungen der Lorentzbreite wegen einer immer vorhandenen Koppelungswirkung zu große Werte gegeben haben, und hierin dürfte man den Grund dafür erblicken, daß die aus der so gemessenen Breite berechnete Störungszahl mit der absoluten Zahl der Zusammenstöße gar nicht übereinstimmte.

Die Messungen der durch den Ausdruck $\int \varkappa d\nu$ gegebenen Gesamtabsorption zeigten im großen und ganzen eine gute Übereinstimmung mit den früheren Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker.

Trondhjem, 27. Okt. 1926. Phys. Institut d. Techn. Hochschule.

---

[1]) W. Kuhn, l. c.

Darstellung, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des roten, kristallinischen Selens.

Von S. Kyropoulos in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1926.)

Mittels eines Zirkulationsverfahrens wurden aus Lösung Kristalle des roten Selens von etwa 2 mm Kantenlänge gezüchtet. Ihr Brechungsindex und ihre Dielektrizitätskonstante wurden bestimmt und übereinstimmend mit der Maxwellschen Beziehung gefunden.

Die genaue Untersuchung der lichtelektrischen Leitung des Selens scheiterte bisher daran, daß die mit den angewandten Methoden erhältlichen Kristalle zu klein waren, um mehr als qualitative Schlüsse aus den Messungen zu ziehen[1]).

Auf Grund der umfassenden Studie von Saunders[2]) kann mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß das rote, kristallinische Selen eine total instabile Form ist, die keinen Umwandlungspunkt mit dem metallischen Selen gemein hat und daher auch nicht durch Umwandlung aus diesem erhalten werden kann.

Um größere Kristalle darzustellen, mußte demgemäß auf die Untersuchungsbefunde von Muthmann[3]) zurückgegriffen werden, der anscheinend größere Kristalle durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten hat. Mangels näherer Angaben konnten in dieser Weise Kristalle von mehr als $^1/_2$ mm Kantenlänge nicht erhalten werden. Vorversuche zeigten jedoch, daß Selen in Schwefelkohlenstoff einen ganz erheblichen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzt, was darauf schließen läßt, daß Temperaturschwankungen bei Muthmann das Wachstum günstig beeinflußt haben.

In einer primitiven Zirkulationsvorrichtung zeigte sich bereits, daß dort einzelne entstandene Kristallkerne bevorzugt wachsen. In Fig. 1 ist die daraufhin benutzte verbesserte Anordnung skizziert. Das dargestellte Glasgefäß enthielt etwa 500 ccm Selenlösung in Schwefelkohlenstoff, der durch Schütteln mit Quecksilber, Destillation und Trocknen über Phosphorpentoxyd soweit gereinigt worden war, daß er nur noch chloroformähnlichen Geruch hatte. Bei *A* war am Korkstopfen ein Gazebeutel mit gefälltem Merckschen Selen aufgehängt und die Tem-

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, Phys. ZS. **23**, 417, 1922.
[2]) Journ. phys. chem. **4**, 423, 1900.
[3]) ZS. f. Krist. **17**, 336, 1890.

peratur wurde dort mittels Heizdrahtumwicklung auf etwa 30° gehalten. Durch den angeblasenen Liebigkühler *K* strömte Leitungswasser, so daß dort die Lösung sich bei etwa 12° übersättigte und etwa bei *B* einzelne Kristalle ausschied. Eine Verjüngung des Rohres an dieser Stelle sorgte für beschleunigte Strömung und verhinderte das Herausfallen der Kristalle bei Entleerung und Neufüllung des Zirkulationsgefäßes. Diese erfolgte etwa alle zwei Wochen, um nur eine beschränkte Anzahl ausgesuchter

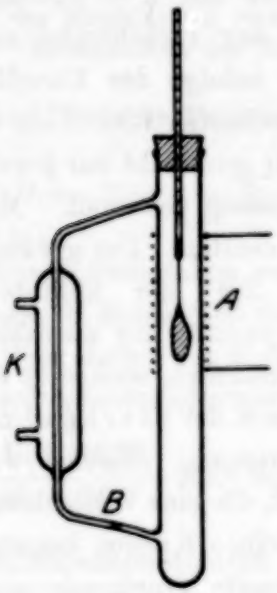


Fig. 1.

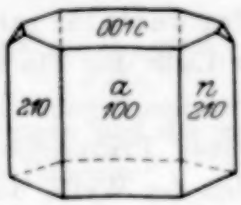


Fig. 2.

Kristalle wachsen zu lassen. In der Zwischenzeit wurde hin und wieder etwas Lösung aufgefüllt zur Ergänzung der Verdampfungsverluste durch Undichtigkeit des Korkes, die im übrigen bereits durch einen Schellacküberzug möglichst verringert wurden. Im Laufe mehrerer Monate wurden so Kristalle von etwa 2 mm Kantenlänge erhalten, die hinreichend gut ausgebildet waren, um lichtelektrisch, optisch und kristallographisch untersucht werden zu können.

Die lichtelektrischen Untersuchungen wurden von Gudden und Pohl[1]) durchgeführt.

Die Mehrzahl der Kristalle hatte den in Fig. 2 dargestellten Habitus. Die Winkelmessung, die nur angenähert, zwecks Identifizierung, ausgeführt wurde, ergab im Mittel:

$$a : n = (100) : (210) = 38^0\,30'\ \text{(Muthmann } 38^0\,40'),$$
$$a : c = (100) : (001) = 76^0\ 6'\ \text{(Muthmann } 75^0\,58').$$

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 243, 1925.

Während also der Habitus dem der zweiten Modifikation von Muthmann ähnelt (dessen Fig. 11 und 12), erweist sich aus der Winkelmessung einwandfrei die Identität mit der ersten Form von Mitscherlich.

Die Kristalle sind in der Durchsicht bei völliger Abblendung des Seitenlichts von rubinroter Farbe und reflektieren das Licht mit bläulichem, halbmetallischen Glanz.

Zur Ermittelung der Brechungsindizes wurde für sämtliche Flächen der Polarisationswinkel von rotem Licht mit $\lambda \sim 620\,m\mu$ bestimmt. Wegen der geringen Helligkeit mußte das Lichtbündel ziemlich ausgedehnt genommen werden, was wieder infolge der Unvollkommenheit der Flächen einen relativ großen und unscharfen Lichtfleck ergab. Der Brechungsindex wurde für parallel und für senkrecht zur jeweiligen Achse schwingendes Licht für die einzelnen Flächen bestimmt. Messungen an mehreren Kristallen ergaben identische Resultate. Der größte Brechungsindex auf einer Prismenfläche betrug 2,9; der kleinste 2,2. Der Brechungsindex der Welle, deren Vektor parallel zur zweizähligen Achse (Fläche 100) schwingt, wurde zu 2,8 bestimmt, senkrecht dazu zu 2,3.

Die Dielektrizitätskonstante wurde nach der Starkeschen [1]) Methode mittels eines Substitutionsverfahrens bestimmt. Hierbei wurden zwei ungedämpfte Schwingungskreise verwendet, die eine Wellenlänge von etwa 350 m ergaben. Dem Kondensator des einen Kreises konnte über eine Wippe abwechselnd der nach Starke gebaute Trogkondensator und ein Plattenkondensator parallel geschaltet werden, dessen Plattenabstand auf gleichen Differenzton gestellt wurde. Für 21,7° ergab sich so $\varepsilon = 7{,}39$, in Übereinstimmung mit der Maxwellschen Beziehung, woraus das Fehlen von Eigenfrequenzen im Ultrarot hervorgeht.

Göttingen, I. Physikalisches Institut. November 1926.

[1]) Wied. Ann. **60**, 629, 1897.

Zur Theorie der Spektren der zweiatomigen Moleküle.

Von **L. Landau** in Leningrad.

(Eingegangen am 13. November 1926.)

Es wird das Modell des zweiatomigen Moleküls, als eines Rotators mit innerem Impuls, nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Für die Frequenzen ergibt sich die bekannte Bandentheorie. Alle Intensitäten sind berechnet. Auch das Verhalten des Moleküls im elektrischen und magnetischen Felde (Stark- und Zeemaneffekt der Banden) ist untersucht worden.

Die Hamiltonsche Funktion eines zweiatomigen Moleküls ist:

$$H = U + \frac{1}{2m}\sum \mathfrak{p}^2 + \frac{1}{2M_1}\mathfrak{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2}\mathfrak{P}_2^2\ ^1), \tag{1}$$

wobei die kleinen Buchstaben sich auf Elektronen und die großen auf die Kerne beziehen; U bezeichnet die potentielle Energie.

Um die Translation des Moleküls als Ganzes abzusondern, führen wir folgende Koordinatentransformation aus:

$$\bar{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r} - \frac{M_1\mathfrak{R}_1 + M_2\mathfrak{R}_2}{M_1 + M_2},\ \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1,\ \mathfrak{C} = \frac{m\sum \mathfrak{r} + M_1\mathfrak{R}_1 + M_2\mathfrak{R}_2}{\sum m + M_1 + M_2}; \tag{2}$$

für neue Elektronenkoordinaten bestimmen wir ihre Entfernungen (vektoriell genommen) vom Inertionszentrum der Kerne, $\mathfrak{R}$ bezeichnet die Entfernung der Kerne voneinander, $\mathfrak{C}$ den Radiusvektor des Inertionszentrums des Moleküls. Nach der Transformation erhält die Hamiltonsche Funktion folgende Form:

$$H = U + \frac{1}{2m}\sum \bar{\mathfrak{p}}^2 + \frac{1}{2(M_1+M_2)}\Big(\sum \bar{\mathfrak{p}}\Big)^2 + \frac{1}{2}\Big(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\Big)\mathfrak{P}^2 + \frac{1}{2\big(\sum m + M_1 + M_2\big)}\gamma^2 \tag{3}$$

(γ bezeichnet das der Koordinate $\mathfrak{C}$ entsprechende Moment). Wie ersichtlich, bezieht sich nur das letzte Glied der Gleichung (3) auf die Translation; daher hat es für uns kein weiteres Interesse, und wir sehen ganz davon ab. Auch die Striche über den $\bar{\mathfrak{r}}$, $\bar{\mathfrak{p}}$ lassen wir fort. Der Drehimpuls gestaltet sich dann wie folgt:

$$\mathfrak{M} = \sum [\mathfrak{r}\mathfrak{p}] + [\mathfrak{R}\mathfrak{P}]. \tag{4}$$

---

[1]) Alle hervortretenden Koordinaten und Momente werden als Matrizen aufgefaßt.

Wenn wir endlich für $\mathfrak{R}$ polare Koordinaten R, θ, φ einführen, so ergibt sich:

$$H = U + \frac{1}{2m}\sum \mathfrak{p}^2 + \frac{1}{2(M_1+M_2)}\left(\sum \mathfrak{p}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)p_R^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\frac{1}{R^2}\left\{p_\vartheta^2 - \frac{h^2}{4} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(p_\varphi^2 - \frac{h^2}{4}\right)\right\}^{1)} \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} M_x &= -\sin\varphi\, p_\vartheta - \tfrac{1}{2}\operatorname{ctg}\theta\,(\cos\varphi\, p_\varphi + p_\varphi\cos\varphi) + D_x,\\ M_y &= \cos\varphi\, p_\vartheta - \tfrac{1}{2}\operatorname{ctg}\theta\,(\sin\varphi\, p_\varphi + p_\varphi\sin\varphi) + D_y,\\ M_z &= p_\varphi + D_z, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wobei D_x, D_y, D_z die Komponenten des Elektronendrehimpulses $\mathfrak{D} = \sum[\mathfrak{r}\mathfrak{p}]$ bezeichnen.

θ und φ treten in (5) auch in der potentiellen Energie explizit auf; um sie daraus zu isolieren bedürfen wir abermals einer Koordinatentransformation. Die neue z'-Achse habe nun die Richtung des Vektors $\mathfrak{R}$, die x'-Achse sei den z- und z'-Achsen normal. Dann ergibt die Transformation:

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + H_1,\\ H_0 &= U + \frac{1}{2m}\sum \mathfrak{p}'^2 + \frac{1}{2(M_1+M_2)}\left(\sum \mathfrak{p}'\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)p_R^2,\\ H_1 &= \frac{1}{2J}\left\{(p'_\vartheta + D_{x'})^2 - \frac{h^2}{4} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left[(p'_\varphi + \sin\theta\, D_{y'} - \cos\theta\, D_{z'})^2 - \frac{h^2}{4}\right]\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo

$$\frac{1}{J} = \left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\frac{1}{R^2},$$

$$D_{x'} = \sum(y' p_{z'} - z' p_{y'}) \text{ usw.}$$

Die Komponenten des Drehimpulses nach den alten Koordinatenachsen bekommen die Form:

$$\left.\begin{aligned} M_x &= -\sin\varphi\, p'_\vartheta - \tfrac{1}{2}\operatorname{ctg}\theta\,(\cos\varphi\, p'_\varphi + p'_\varphi\cos\varphi) + \frac{\cos\varphi}{\sin\theta}D_{z'},\\ M_y &= \cos\varphi\, p'_\vartheta - \tfrac{1}{2}\operatorname{ctg}\theta\,(\sin\varphi\, p'_\varphi + p'_\varphi\sin\varphi) + \frac{\sin\varphi}{\sin\theta}D_{z'},\\ M_z &= p'_{\varphi'} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Da H_1 klein gegen H_0 ist (wegen der relativen Größe von J), so können wir zuerst das H_0-Problem allein behandeln. Es entspricht der

---

[1]) h bezeichnet die durch 2π dividierte Plancksche Konstante.

Bewegung des Moleküls, wenn zugleich die Kerne auf der z'-Achse festgehalten werden. Wie leicht zu ersehen ist, bleibt dabei die z'-Komponente des Elektronendrehimpulses konstant. $D_{z'}$ ist also eine Diagonalmatrix. Wie Born, Heisenberg und Jordan[1]) gezeigt haben, ist in diesem Falle:

$$\left.\begin{aligned} &D_{z'}{}^{n}_{n} = kh, \\ &z'{}^{n}_{n_1} = R^{n}_{n_1} = p_R{}^{n}_{n_1}\ 0 \quad \text{wenn } k \neq k_1, \\ &x'{}^{n}_{n_1} = y'{}^{n}_{n_1} = D_{x'}{}^{n}_{n_1} = D_{y'}{}^{n}_{n_1} = 0 \quad \text{wenn } k \neq k_1 \pm 1, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wobei n die Gesamtheit der Quantenzahlen und k eine von ihnen bezeichnet.

H_1 führt wegen der neuen Freiheitsgrade noch zwei Quantenzahlen ein. In bezug auf diese ist das H_0-Problem entartet. Daher bedürfen wir vielleicht noch einer kanonischen Transformation. Für die Transformationsmatrix S soll dabei gelten[2]):

$$S^{n,\ l}_{n_1,\ l_1} = 0 \quad \text{wenn} \quad n \neq n_1 \tag{10}$$

(l bezeichnet die genannten neueingeführten Quantenzahlen). In Anbetracht dessen, daß die schon gefundene Lösung für jede Größe A sich in der Form

$$A_{(0)}{}^{n,\ l}_{n_1,\ l_1} = A^{n}_{n_1} \delta^{l}_{l_1}$$

darstellen läßt, können wir schreiben:

$$A = S A_0 S^{-1},\ A^{n\ l}_{n_1 l_1} = A^{n}_{n_1} \left[S_n S^{-1}_{n_1}\right]^{l}_{l_1} = A^{n}_{n_1} s^{n\ l}_{n_1 l_1},\ \left(S_{(n)}{}^{l}_{l_1} = S^{n\,l}_{n\,l_1}\right), \tag{11}$$

wobei s von der Natur der Größe A nicht abhängt. Wenn $n = n_1$, so ist

$$s^{n\ l}_{n\ l_1} = \delta^{l}_{l_1},\quad A^{n,\,l}_{n,\,l} = A^{n}_{n}. \tag{12}$$

Für jede Funktion von θ, φ, p_θ, p_φ allein gilt wegen der Kleinheit von H_1 in erster Annäherung

$$\frac{dB}{dt} = 0,$$

woraus man ohne Schwierigkeiten schließen kann

$$B^{n,\ l}_{n_1,\ l_1} = 0, \text{ wenn } n \neq n_1. \tag{13}$$

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 595, 1926.
[2]) l. c.

Unter Berücksichtigung alles Vorangehenden können wir schreiben:

$$E_{(1)\,n,l}{}^{1}) = H_{(1)\,n,l}^{n,l} = \left[\frac{1}{2J}\left(p_\varphi'^2 - \frac{h^2}{4} + \frac{p_\varphi'^2 - 2\cos\theta\, p_\varphi' D_{z'} + D_{z'}^2}{\sin^2\theta} - \frac{h^2}{4}\right.\right.$$

$$\left.\left. + D_{x'}^2 + D_{y'} - D_{z'}^2\right)\right]_{n,l}^{n,l}$$

$$= \left[\frac{1}{2J}(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + D_{x'}^2 + D_{y'}^2 - D_{z'}^2)\right]_{n,l}^{n,l}, \tag{14}$$

da nach (9) $D_{x'}{}_n^n = D_{y'}{}_n^n = 0$.

Born, Heisenberg und Jordan haben bewiesen, daß

$$M_{n,l}^2 = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)_{n,l} = h^2 j(j+1) \tag{15}$$

ist; j sei die eine der zwei l-Quantenzahlen. Aus (14) und (15) folgt unter Berücksichtigung von (12)

$$E_{(1)\,n,l} = a_n j(j+1) + b_n$$

oder

$$E_{n,l} = E_{(0)\,n,l} + E_{(1)\,n,l} = A_n + a_n j(j+1) \tag{16}$$

wo A_n und a_n nur von n und nicht von l abhängen. Die bekannte Formel (16) ergibt wegen der j-Auswahlregel[1]) folgende Frequenzen:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',j}^{n,j} &= \nu_{n'}^{n} + \beta_{n'}^{n} j(j+1), \\ \nu_{n',j-1}^{n,j} &= \nu_{n'}^{n} + j(\alpha_{n'}^{n} + \beta_{n'}^{n} j), \\ \nu_{n',j}^{n,j-1} &= \nu_{n'}^{n} + j(-\alpha_{n'}^{n} + \beta_{n'}^{n} j), \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

$\alpha_{n'}^{n}$ und $\beta_{n'}^{n}$ sind für das ${}_{n'}^{n}$-Bandensystem charakteristische Konstanten.

Nun wollen wir zur Berechnung der Intensitäten übergehen. Nach Born, Heisenberg und Jordan ist[1]):

$$\left.\begin{aligned} (\xi+i\eta)_{j,m-1}^{j,m} &= f_j^j\sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \quad (\xi-i\eta)_{j,m}^{j,m-1} = (\xi+i\eta)_{j,m-1}^{j,m}, \\ & \qquad \zeta_{j,m}^{j,m} = f_j^j m, \\ (\xi+i\eta)_{j-1,m-1}^{j,m} &= -f_{j-1}^{j}\sqrt{(j+m)(j+m-1)}, \quad (\xi-i\eta)_{j-1,m}^{j,m-1} = f_{j-1}^{j}\sqrt{(j-m)(j-m+1)}, \\ & \qquad \zeta_{j-1,m}^{j,m} = f_{j-1}^{j}\sqrt{(j+m)(j-m)}, \\ (\xi+i\eta)_{j,m-1}^{j-1,m} &= (\xi-i\eta)_{j-1,m}^{j,m-1}, \quad (\xi-i\eta)_{j,m}^{j-1,m-1} = (\xi+i\eta)_{j-1,m-1}^{j,m}, \\ & \qquad \zeta_{j,m}^{j-1,m} = \zeta_{j-1,m}^{j,m}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) l. c.

wo ξ, η, ζ einander entsprechende Kombinationen von x und X, y und Y, z und Z bezeichnen, und die f von m nicht abhängen. Wie leicht zu ersehen ist, gelten analoge Formeln auch für die Projektionen des Einheitsvektors in der Richtung von $\mathfrak{R}$, also für $\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$, $\cos\theta$. Aber aus (8) folgt durch Elimination von p_ϑ und p_φ

$$\sin\theta\cos\varphi\, M_x + \sin\theta\sin\varphi\, M_y + \cos\theta\, M_z = D_{z'} \tag{19}$$

oder

$$\tfrac{1}{2}\sin\theta\, e^{i\varphi}(M_x - i M_y) + \tfrac{1}{2}\sin\theta\, e^{-i\varphi}(M_x + i M_y) + \cos\theta\, M_z = D_{z'}. \tag{20}$$

Die Diagonalterme von (20) ergeben

$$u^{k,j}_{k,j} = \frac{k}{j(j+1)} \tag{21}$$

(u^j_j ist der Wert von f^j_j für $\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$, $\cos\theta$), da

$$\left.\begin{aligned}(M_x + i M_y)^{j,m}_{j,m-1} = (M_x - i M_y)^{j,m-1}_{j,m} &= h\sqrt{(j+m)(j-m+1)},\\ M_z{}^{j,m}_{j,m} &= h\,m\ ^1).\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Aus den Relationen

$$\sin\theta\, e^{i\varphi}\,.\,\cos\theta - \cos\theta\,.\,\sin\theta\, e^{i\varphi} = 0,$$

$$\sin\theta\, e^{i\varphi}\,.\,\sin\theta\, e^{-i\varphi} + \cos^2\theta = 1$$

erhalten wir endlich

$$u^{k,j}_{k,j-1} = u^{k,j-1}_{k,j} = \frac{1}{j}\sqrt{\frac{(j+k)(j-k)}{(2j+1)(2j-1)}}. \tag{23}$$

Die Formel (23) zeigt, daß

$$j \geqq |k| \tag{24}$$

sein muß. Erinnern wir uns nun, daß [Gleichung (9)] die ^k_k-Terme von x' und y' gleich Null sind, so können wir schreiben:

$$x^k_k = z'^k_k \sin\theta\cos\varphi, \quad y^k_k = z'^k_k \sin\theta\sin\varphi, \quad z^k_k = z'^k_k \cos\theta.$$

Da auch für die Kernkoordinaten

$$X^k_k = R^k_k \sin\theta\cos\varphi \quad \text{usw.},$$

so darf man schließen, daß analoge Relationen auch für alle möglichen ξ, η, ζ gelten. Daraus folgt:

$$f^{k,j}_{k,j} = f^k_k \frac{k}{j(j+1)} f^{k,j}_{k,j-1} = f^{k,j-1}_{k,j} = f^k_k \frac{1}{j}\sqrt{\frac{(j+k)(j-k)}{(2j+1)(2j-1)}}, \tag{25}$$

wobei f^k_k von j nicht abhängt. Um die f^k_{k-1} zu berechnen, benutzen wir die $^k_{k-1}$-Terme der Vertauschungsrelation

$$z\cos\theta - \cos\theta\, z = 0.$$

---

[1]) l. c.

Dabei ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} f^{k,j}_{k-1,j} &= f^{k}_{k-1}\frac{\sqrt{(j+k)(j-k+1)}}{j(j+1)}, \\ f^{k,\ j}_{k-1,j-1} = -f^{k}_{k-1}\frac{1}{j}\sqrt{\frac{(j+k)(j+k-1)}{(2j+1)(2j-1)}},\quad & f^{k,\ j-1}_{k-1,j} = f^{k}_{k-1}\frac{1}{j}\sqrt{\frac{(j-k)(j-k+1)}{(2j+1)(2j-1)}}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Analoge Formeln bekommen wir auch für die f^{k-1}_{k}.

Da $\nu^{n}_{n',\ l'}$ wegen der Kleinheit von E_1 annähernd gleich $\nu^{n}_{n'}$ ist, und daher (in erster Annäherung) von j und m nicht abhängt, so können wir die Formeln (25), (26) auch für Zeitquotienten beliebiger Ordnung von ξ, η, ζ gebrauchen. Sie geben also auch Strahlungsamplituden.

Im feldfreien Falle ist das System in bezug auf m entartet. Wie leicht zu ersehen ist, gilt dabei für die Intensität der (nicht polarisierten) Strahlung:

$$J = 3\sum_{m=-j}^{m=j}(A_m)^2, \tag{27}$$

wo A_m die Amplitude der in der Richtung der z-Achse (im nicht entarteten System) polarisierten Strahlung darstellt. Einsetzen von A_m aus (18) ergibt

$$J^{j}_{j} = \left(f^{j}_{j}\right)^2 j(j+1)(2j+1),\quad J^{j}_{j-1} = \left(f^{j}_{j-1}\right)^2 j(2j-1)(2j+1),\quad J^{j-1}_{j} = J^{j}_{j-1} \tag{28}$$

oder:

$$\left.\begin{aligned} J^{k,j}_{k,j} &= J^{k}_{k}\left(\frac{1}{j}+\frac{1}{j+1}\right)k^2, & J^{k,j}_{k,j-1} &= J^{k}_{k}\frac{(j+k)(j-k)}{j}, \\ & & J^{k,j-1}_{k,j} &= J^{k,j}_{k,j-1}, \\ J^{k,\ j}_{k-1,j} = J^{k}_{k-1}\left(\frac{1}{j}+\frac{1}{j+1}\right)(j+k)(j-k+1),\quad & J^{k,\ j}_{k-1,j-1} &= J^{k}_{k-1}\frac{(j+k)(j+k-1)}{j}, \\ & & J^{k,\ j-1}_{k-1,j} &= J^{k}_{k-1}\frac{(j-k)(j-k+1)}{j}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$J^{k-1,j}_{k,\ j} = J^{k,\ j}_{k-1,j},\quad J^{k-1,j}_{k,\ j-1} = J^{k,\ j-1}_{k-1,j},\quad J^{k-1,j-1}_{k,\ j} = J^{k,\ j}_{k-1,j-1}.$$

Ein längs der z-Achse gerichtetes Magnetfeld bewirkt in erster Annäherung folgenden Zusatz zur Hamiltonschen Funktion:

$$\Delta H = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}D_z\ ^{1}). \tag{30}$$

Es folgt:

$$\Delta E = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}D_{z'}\cos\theta\ ^{2}) = \frac{eh}{2\mu c}|\mathfrak{H}|\frac{k^2 m}{j(j+1)}. \tag{31}$$

---

[1]) Hier und weiter wollen wir die Elektronenmasse durch μ bezeichnen um sie mit der Quantenzahl m nicht zu vertauschen.

[2]) $\left(D_{x'}\right)^{n}_{n} = \left(D_{y'}\right)^{n}_{n} = 0$ wegen (9).

Somit haben wir den Zeemaneffekt der Banden untersucht; die Aufspaltung ergibt sich aus (31), die Intensitäten und Polarisationen aus (18) und (25), (26). Ein $\frac{n}{n}$-Bandensystem, für welches $k = k' = 0$ ist, zeigt nach (31) in erster Annäherung keine Aufspaltung. Für genügend starke Felder müssen wir einerseits die Annäherung an (7) einen Grad weiter treiben und andererseits die quadratischen Glieder der Feldstörung berücksichtigen. Die etwas komplizierte Rechnung ergibt:

$$(\Delta E)_{k=0} = |\mathfrak{H}|\,\gamma_n m + |\mathfrak{H}|^2 \varkappa_n \frac{j(j+1) + (m-1)(m+1)}{(2j-1)(2j+3)}; \quad (32)$$

γ_n ist von der Größenordnung $\frac{1}{M}$ (M Kernmassen).

Ganz ähnlich gestaltet sich die Lösung im Falle eines elektrischen Feldes. Es ist nämlich

$$\Delta H = |\mathfrak{E}|\,C_z \quad (33)$$

(C_z bezeichnet die z-Komponente des Polarisationsvektors), und wegen (18) und (25)

$$\Delta E = |\mathfrak{E}|\,\varepsilon_n k \frac{m}{j(j+1)}. \quad (34)$$

Ist $k = 0$, so müssen wir unterscheiden, ob das Molekül aus gleichen Atomen besteht oder nicht. Im ersten Falle gilt auch für den Starkeffekt eine ähnliche Formel wie Gleichung (32). Ist aber das Molekül polar, so muß an Stelle des zweiten Gliedes der genannten Gleichung folgender Ausdruck geschrieben werden:

$$|\mathfrak{E}|^2 \lambda_n \frac{3m^2 - j(j+1)}{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}, \quad (35)$$

wobei λ_n von der Größenordnung M ist.

Die natürliche Beobachtungsgrenze der Stromstärke.

Von **F. Zernike**, Groningen (Holland).

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Es wird durch Rechnung nachgewiesen, daß die von Ising entdeckte natürliche Empfindlichkeitsgrenze des Galvanometers unabhängig vom Meßverfahren durch die spontanen Stromschwankungen bedingt ist. Aus der Literatur geht hervor, daß man schon seit langen Jahren die Schwankungen an den empfindlichsten Nadelgalvanometern unverstanden beobachtet hat. Durch besondere experimentelle Hilfsmittel gelang es, die Schwankungen an Drehspulengalvanometern nachzuweisen.

Herr Ising[1]) hat das Verdienst, eine natürliche Grenze für die Empfindlichkeit eines Galvanometers aufgedeckt zu haben. Nach seiner Berechnung entsteht diese Grenze dadurch, daß das bewegliche System des Galvanometers durch die umgebende Luft in Brownsche Bewegung versetzt wird[2]). Die dadurch bedingte mittlere Schwankung des Galvanometerausschlags rechnet Herr Ising in Stromstärke um und findet im günstigsten Falle für den aperiodischen Grenzzustand

$$\overline{(i-\bar{i})^2} = \frac{\pi k T}{r \tau}, \qquad (1)$$

wo kT die Äquipartitionsenergie einer Eigenschwingung, r der Widerstand des Stromkreises und τ die Periode des Galvanometers ist, während weitere Größen, welche für die Empfindlichkeit des Instruments maßgebend sind, wie die Direktionskraft der Aufhängung, weggefallen sind. Selbst mit dem unempfindlichsten Demonstrationsgalvanometer ließe sich demnach die Grenze (1) erreichen, wenn man den Ausschlag nur genügend vergrößern kann.

Nach Isings Betrachtungsweise könnte man die durch (1) gegebene Größe die mittlere scheinbare Stromschwankung nennen. Ich zeige dagegen im folgenden, daß sie eine wirkliche Stromschwankung

---

[1]) G. Ising, Phil. Mag. (7) **1**, 827, 1926.

[2]) W. Einthoven und Mitarbeiter, Physica **5**, 358, 1925 (Lorentzheft), haben an einer außerordentlich dünnen Saite im Saitengalvanometer die Brownsche Bewegung nachgewiesen und weiter untersucht. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sowie der Isingschen haben diese Autoren schon teilweise erreicht, es fehlt aber jede allgemeinere Formel sowie die Einsicht, daß auch mit anderen Instrumenten dieselbe Grenze schon erreicht war.

vorstellt, welche auch ohne Galvanometer in einem Stromkreis vom Widerstand r besteht. Es folgt dann, daß die Grenze (1) ganz unabhängig davon ist, welche Wirkung des Stromes man zu seiner Messung verwendet. Speziell wird es nichts nutzen, ob man das Galvanometer evakuiert oder stark abkühlt — Maßnahmen, welche man nach Herrn Isings Ableitung als wirkungsvoll vermuten wird.

Zuletzt mache ich einige numerische Angaben über die frühere, nichtverstandene Erreichung der Grenze und über neuere Möglichkeiten mittels der Differentialthermosäule.

1. Wir betrachten einen geschlossenen Stromkreis vom Widerstand r, Selbstinduktion L und überall gleicher absoluter Temperatur T. Da ein konstanter Strom weiter ohne Belang ist, so nehmen wir $\bar{i} = 0$ an. Nach dem Äquipartitionsgesetz[1]) wird die mittlere Energie der spontanen Ströme gleich $\frac{1}{2} k T$ sein, also

$$\overline{i^2} = \frac{k T}{L}. \tag{2}$$

Ein Meßinstrument wird aber den unter gewöhnlichen Umständen sehr schnellen Schwankungen dieser Ströme nicht folgen können. Betrachtet man nämlich i als verursacht durch zufällige elektromotorische Kräfte E, so findet man aus der Differentialgleichung

$$L \frac{d i}{d t} + r i = E$$

durch Integration

$$i_t = \frac{1}{L} e^{-\frac{r}{L} t} \int_0^t E e^{\frac{r}{L} t} d t + i_0 e^{-\frac{r}{L} t}.$$

Daraus folgt durch Multiplikation mit i_0 der Mittelwert

$$\overline{i_t i_0} = \overline{i_0^2} e^{-\frac{r}{L} t}, \tag{3}$$

da i_0 unabhängig von den späteren E ist[2]). Formel (3) sagt aus: zwischen zwei spontanen Strömen, welche eine Zeit t auseinander liegen, besteht eine Korrelation, und zwar ist der Korrelationskoeffizient gleich

---

[1]) Ob das Äquipartitionsgesetz in diesem Fall auch bei niedrigen Temperaturen erfüllt ist, beabsichtige ich experimentell nachzuprüfen.

[2]) Die hier und weiter unten benutzte Methode, nach vollständiger Integration der Differentialgleichung Mittelwerte zu berechnen, stammt von L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam, **21**, 96, 1917. Es ist nur einer ungenügenden Einsicht in die statistischen Zusammenhänge zuzuschreiben, daß man bisher bei derartigen Fragen das direkte infinitesimale Rechenverfahren unbrauchbar fand.

$e^{-\frac{rt}{L}}$. Die Abhängigkeit ist daher unbedeutend, sobald $t \gg L/r$ ist, d. h. der Strom schwankt hin und her in Zeiten von der Größenordnung L/r. Diese Größe, die „Zeitkonstante des Stromkreises", ist in den hier in Betracht kommenden Fällen immer außerordentlich klein.

Wir berechnen deshalb die durchschnittliche Stromstärke j während einer Zeit τ. Es ist

$$j = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau i\,dt \quad \text{und} \quad \overline{j^2} = \frac{2}{\tau^2}\int_0^\tau dt \int_t^\tau \overline{i_t i_{t'}}\,dt' = \frac{2\,\overline{i^2}}{\tau^2}\int_0^\tau dt \int_0^{\tau-t} e^{-\frac{rs}{L}} ds$$

unter Benutzung von (3). Wenn $\tau \gg L/r$ ist, so macht es beim letzten Integral nur einen verschwindend kleinen Fehler, wenn man für die obere Grenze ∞ nimmt. Dadurch wird

$$\overline{j^2} = \frac{2\,\overline{i^2}}{\tau^2}\tau\,\frac{L}{r} = \frac{2kT}{r\tau}. \tag{4}$$

Bis auf den Zahlenfaktor stimmt das mit Formel (1) überein.

Vollständige Übereinstimmung erreichen wir, wenn ein, übrigens willkürliches, Meßinstrument mit kritischer Dämpfung vorausgesetzt wird. Die Ablesung eines derartigen Instruments gibt nicht die momentane Stromstärke i, sondern eine Art Mittelwert u, welcher zu bestimmen ist aus der Differentialgleichung

$$\frac{d^2u}{dt^2} + 2n\frac{du}{dt} + n^2u = n^2 i,$$

wo rechts die Konstante so gewählt wurde, daß bei konstantem i, $u = i$ wird, d. h. u ist der auf Stromstärke reduzierte Ausschlag. Die Integration gibt für den Fall, daß das Instrument schon lange eingeschaltet ist,

$$u = n^2\int_0^\infty i(-t).\,t e^{-nt}\,dt,$$

daraus

$$\overline{u^2} = 2n^4\int_0^\infty t^2 e^{-2nt}\,dt\int_0^\infty \overline{i(-t)\,i(-t+s)}\,ds$$

mit derselben Art Vernachlässigung wie oben[1]). Einsetzen von (3) und Ausführen der Integration gibt weiter

$$\overline{u^2} = 2n^4\cdot\frac{1}{4n^5}\cdot\overline{i^2}\,\frac{L}{r} = \frac{nL\,\overline{i^2}}{2r} = \frac{\pi kT}{r\tau} \tag{5}$$

unter Einführung der Periode $\tau = 2\pi/n$.

[1]) Mit den hier vorliegenden einfachen Exponentialformen habe ich die Integration auch streng ausführen können. Wie zu erwarten, kommt ein Korrektionsglied von der Ordnung $L/r\tau$ gegen das oben berechnete Hauptglied hinzu.

Nach dieser Berechnung ist $\overline{u^2}$ eine natürliche untere Grenze für das mittlere Fehlerquadrat einer Stromstärkemessung. Mit einer Brownschen Bewegung des Galvanometersystems durch Stöße der Luftmoleküle hat das nichts zu tun, ein dadurch bedingtes Fehlerquadrat wird man eventuell hinzuzählen müssen.

Einen sehr schwachen konstanten Strom i wird man nur dann mit einiger Sicherheit durch eine Ablesung nachweisen können, wenn i^2 einige Male größer als $\overline{u^2}$ ist. Nach dem Fehlergesetz wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein beobachteter Strom i nur durch die Schwankungen vorgetäuscht ist, z. B. gleich $^1/_{1000}$, wenn $i > 5{,}5\sqrt{\frac{kT}{r\tau}}$. Mit einem hundertfach langsameren Instrument kann man daher eine zehnmal kleinere Stromstärke nachweisen. Das gelingt aber auch mit dem schnelleren Instrument, indem man 100 Beobachtungen macht und daraus das Mittel bildet. Theoretisch braucht man in beiden Fällen dieselbe Zeit.

2. Wie ist es zu erklären, daß wir aus ganz anderen Voraussetzungen dasselbe Ergebnis finden wie Herr Ising? Man betrachte dazu die Brownsche Bewegung der Spule eines Drehspulgalvanometers. Zuerst sei der Stromkreis geöffnet, die Spule gerät dann unter dem Einfluß der umgebenden Luft in unregelmäßige Drehbewegungen, für welche die kinetische sowie die potentielle Energie im Mittel gleiche $\frac{1}{2}kT$ sind. Die Bewegungsgleichung lautet

$$J\ddot{\varphi} + w\dot{\varphi} + D\varphi = M \tag{6}$$

in unmittelbar verständlicher Bezeichnung. Führt man den Drehimpuls P während einer Zeit Δt ein, d. h. $P = \int_0^{\Delta t} M\,dt$, so gibt eine bekannte statistische Berechnung[1])

$$J\overline{\dot{\varphi}^2} = D\overline{\varphi^2} = \frac{\overline{P^2}}{2w\Delta t}. \tag{7}$$

Daß diese Größe gleich kT wird, unabhängig von der Dichte der Luft — ja überhaupt von der Art der Einwirkung, welche die Brownsche Bewegung verursacht — bedeutet daher, daß immer $\overline{P^2}$ sich proportional der Dämpfungskonstante w ändert. Dadurch erklärt sich auch die merkwürdige Eigenschaft der Brownschen Bewegung, durch gleich-

[1]) Von Frau de Haas-Lorentz angegeben in ihrem Buche über die Brownsche Bewegung: Die Wissenschaft Bd. 52. Dort auch die ältere Literatur.

zeitige Wirkung verschiedener unabhängiger Ursachen nicht stärker zu werden. Frau de Haas-Lorentz (l. c.) hat das für verschiedene Beispiele ausführlich nachgerechnet. In unserem Fall werden die Stromschwankungen eine zweite Ursache bilden, sobald der Stromkreis geschlossen wird. Unterscheiden wir die auf die Luft und auf den Strom sich beziehenden Größen durch ein angehängtes l bzw. e, so wird

$$w = w_l + w_e, \quad M = M_l + M_e, \quad P^2 = P_l^2 + P_e^2,$$

letzteres wegen der statistischen Unabhängigkeit, und weiter nach (7)

$$J\overline{\dot{\varphi}^2} = D\overline{\varphi^2} = \frac{\overline{P_l^2} + \overline{P_e^2}}{2(w_l + w_e)\Delta t} = \frac{\overline{P_l^2}}{2 w_l \Delta t} = kT.$$

Die beobachtbaren Schwankungen des Galvanometerausschlags sind also unabhängig davon[1]), ob der Stromkreis offen oder geschlossen ist. In letzterem Fall wird gewöhnlich die Luftdämpfung klein gegen die elektromagnetische Dämpfung sein, und daher auch $\overline{P_l^2} \ll \overline{P_e^2}$, d. h. die Schwankungen werden vorwiegend durch die spontanen Ströme verursacht. Wenn Herr Ising also zur Berechnung der Galvanometerempfindlichkeit den günstigsten Fall voraussetzt, nämlich, daß die Dämpfung ausschließlich elektromagnetisch ist, so hat er dadurch implizite den Fall betrachtet, daß die Galvanometerschwankungen nur durch Stromschwankungen hervorgerufen werden. Seine Berechnung und die oben in 1. gegebene beziehen sich daher schließlich doch auf dieselbe Erscheinung. Ihr Übereinstimmen bedeutet nichts weiteres, als daß Stromkreis und Spule derart aufeinander einwirken, daß $\frac{1}{2} D\overline{\varphi^2} = \frac{1}{2} L\overline{i^2}$ wird.

3. Setzt man die Zahlenwerte für 18° C in (5) ein, mißt die Stromstärke in Ampere, den Widerstand in Ohm, so bekommt man für die mittlere Stromschwankung

$$\sqrt{i^2} = \frac{1{,}12 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{r\tau}} \text{ Ampere.} \tag{8}$$

Zur Vergleichung mit den Beobachtungen ist es einfacher, die mittlere Schwankung des Galvanometerausschlags a anzugeben. Es ist $D\overline{\varphi^2} = kT$ und bei 1 m Skalenentfernung $a = 2000\,\varphi$, daher bei 18°

$$\sqrt{a^2} = \frac{4{,}00 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{D}} \text{ mm/m.} \tag{9}$$

[1]) Das heißt ihrer Größe nach, während ihr zeitlicher Verlauf stark von der Dämpfung abhängt, wie schon von Einthoven, l. c., betont. Man sehe die schönen dort mitgeteilten Registrierungen. Meine Berechnungen über den zeitlichen Verlauf, sowie über schwache und sehr starke Dämpfung überhaupt, werde ich in anderem Zusammenhang mitteilen.

Die Direktionskraft D ist in gewöhnlichen Drehspulengalvanometern etwa 1 CGS-Einheit, in gewissen hochempfindlichen Instrumenten geht man bis 0,003 hinunter, während für die nur wenige Milligramm schweren Systeme der empfindlichsten Nadelgalvanometer $D = 4 \cdot 10^{-6}$ sein mag. Mit diesen Zahlen gibt (9):

Instrument	Direktionskraft	Schwankung in 1 m Entfernung	Höchstzulässige Skalenentfernung
Gewöhnliches Drehspulengalvanometer .	1	0,4 μ	180 m
Höchstempfindl. Drehspulengalvanometer	0,003	7 μ	10 m
„ Nadelgalvanometer . .	$4 \cdot 10^{-6}$	0,2 mm	35 cm

Die auf dem ersten Blick erstaunliche Tatsache, daß bei so greifbaren Dingen, wie es die Galvanometersysteme sind, die Brownsche Bewegung noch Bedeutung haben kann, wird angesichts der letzten Zahl von 0,2 mm fast in ihr Gegenteil verkehrt, man wundert sich vielmehr, daß ein so deutlicher Effekt nicht schon längst gefunden wurde. Ich habe deshalb die Literatur nachgesehen über die Konstruktion und Leistung der empfindlichsten Nadelgalvanometer, sowie von Radiomikrometern und Radiometern, und finde oft Angaben folgender Art: „das Galvanometer wurde gewöhnlich nicht mit der höchst erreichten Empfindlichkeit benutzt, sondern mit einer fünfmal kleineren, da es dann viel ruhiger war“ — oder: „es gelang zwar, noch leichtere Systeme herzustellen, diese waren aber zu empfindlich gegen Erschütterungen“. Wo in derartigen Arbeiten Zahlenangaben über Nullpunktsunruhe zu finden sind, stimmen diese ungefähr mit (9) überein[1]). Ich schließe daraus, daß schon seit etwa 1900 die Erscheinung bekannt ist und die Beobachtungsgrenze bestimmt hat, ohne daß man ihren wahren Wert erkannt hätte.

[1]) Die deutlichsten Angaben fand ich bei S. P. Langley, Smithsonian Report 1901, S. 120ff., wo in einer mustergültigen Betrachtung über das Problem der Steigerung der Galvanometerempfindlichkeit die „accidental deflections“ ausdrücklich als das bestimmende Moment genannt werden und ihre Größe angegeben wird. Langleys verwickelte tonnenschwere Schutzvorrichtung gegen Erschütterungen hatte selbstverständlich nicht den gewünschten Erfolg, so daß sein Mitarbeiter C. G. Abbot, Astrophys. Journ. 18, 1, 1903, wieder zu etwas schwereren Magnetsystemen (Trägheitsmoment $5 \cdot 10^{-6}$) überging. Die von Abbot damit erreichte Genauigkeit bei der praktischen Benutzung liegt unterhalb der oben berechneten, seine gelegentliche Bemerkung aber, er könne einen Strom von 10^{-13} Ampere nachweisen, würde eine Unterschreitung der theoretischen Grenze um das Zwanzigfache bedeuten. Diese und ähnliche anderweitige Angaben beruhen wohl nur auf dem Gedanken, man könne einen Augenblick abwarten, wo

4. Aus den Zahlenangaben unserer Tabelle kann man ableiten, bei welcher Skalenentfernung die Brownsche Bewegung gerade anfängt, merklich zu werden. Bei Ablesung auf 0,1 mm wird das etwa der Fall sein, sobald die mittlere Schwankung 0,07 mm erreicht. Bei einer Sinusbewegung wäre die Doppelamplitude dann nämlich 0,2 mm, und bei dem unregelmäßigen Charakter der Schwankungen werden auch Nullpunktsverlagerungen von 0,3 mm nicht selten sein. Die so berechnete Skalenentfernung ist als höchstzulässige in der Tabelle mit angeführt. Es gelang mir mit einem der zweiten Zeile entsprechenden Instrument[1]) durch einen dicht an den beweglichen herangebrachten festen Spiegel das Licht achtmal am Galvanometerspiegel reflektieren zu lassen, und so eine „äquivalente Skalenentfernung" von 24 m zu erreichen. Die Schwankungen waren dann unverkennbar, etwa 0,3 mm nach beiden Seiten.

Viel leichter beobachtbar werden die Schwankungen durch thermoelektrische Vergrößerung des Galvanometerausschlags. Der schon alte Vorschlag, das vom Galvanometerspiegel reflektierte Licht mit einer Thermosäule aufzufangen und dadurch kleine Verschiebungen des Lichtzeigers durch große Ausschläge eines zweiten Galvanometers zu messen, wurde zuerst von Moll und Burger[2]) praktisch benutzt. Bei ihrem „Thermorelais" wird die Strahlung halbwegs zwischen den entgegengesetzten Lötstellen aufgefangen. Jede Lagenänderung der bestrahlten

---

die lästigen „Erschütterungen" einmal auf kurze Zeit aufhören. Da es aber Brownsche Bewegungen sind, so ist das nicht möglich. Nähere Berechnungen darüber werde ich in einer späteren Arbeit geben.

Die bei weitem leichtesten Systeme sind wohl die von J. D. Tear, Phys. Rev. **23**, 641, 1924, für Radiometer benutzten. Nach seinen Angaben der Abmessungen berechne ich für eines der gewöhnlichen Systeme etwa $J = 1 . 10^{-6}$ und vielleicht noch hundertmal weniger für das kleinste von ihm untersuchte, welches „more sensitive to mechanical disturbances" war als die schwereren Systeme. Daß man die beobachteten Störungen zunächst Erschütterungen zuschreibt, scheint vom experimentellen Standpunkt selbstverständlich, wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann. Sie werden größer beim Vorüberfahren schwerer Wagen u. ä. Den in stillen Nächten übrigbleibenden Teil hatte ich ebenso wie Moll und Burger, ZS. f. Phys. **34**, 112, 1925, den sogenannten mikroseismischen Bodenerschütterungen zugeschrieben, war dann natürlich erstaunt, als ich im Sommer 1923 in Pasadena, Kalifornien, die Schwankungen ebenso groß fand wie an demselben Galvanometer in Groningen. Auch die Aufstellung auf eine sehr gute Juliussche Aufhängung änderte die Schwankungen um nichts. Nachher ergab sich, daß ihre Größe genau mit der zweiten Zeile der obigen Tabelle übereinstimmte.

[1]) Die Firma Kipp in Delft baut diese Galvanometer nach meinen Angaben. Vgl. auch meine Arbeit in Proc. Amsterdam **24**, 239, 1922.

[2]) W. J. H. Moll und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **34**, 112, 1925.

Stelle gibt dann eine Thermokraft. Bei einem von mir schon seit einigen Jahren versuchsweise benutzten Instrument habe ich vorgezogen, das einfallende Licht optisch in zwei Teile zu spalten, welche den entgegengesetzten Lötstellen zugeführt werden. Für eine so benutzte Thermosäule möchte ich die unmittelbar verständliche Bezeichnung Differentialthermosäule vorschlagen. Auf die Ausführungsform, auf die vielen anderen Benutzungsmöglichkeiten dieses Instruments, und auf die Frage, wieso es möglich ist, eine optische Einstellung damit tausendfach über die Beugungsgrenze hinaus zu verschärfen, werde ich in einer besonderen Arbeit zurückkommen.

Hier sei nur erwähnt, daß meine Differentialthermosäule, verbunden mit dem genannten hochempfindlichen Drehspulengalvanometer, ohne weiteres eine an sich sehr brauchbare Vergrößerung der Bewegungen des Lichtzeigers, in 50 cm Entfernung um das Zwölftausendfache, gab. An der Skale dieses „sekundären" Galvanometers wurden also die Ausschläge des „primären" Galvanometers abgelesen mit einer Vergrößerung entsprechend einer „äquivalenten Skalenentfernung" von 6 km! Die Amplitude der Schwankungen war dabei aber etwa 60 mm, ganz entsprechend der 600fachen Überschreitung der höchstzulässigen Entfernung. Diese schon älteren Beobachtungen sind diejenigen, welche am Ende der Fußnote S. 634 erwähnt wurden.

Das Aggregat aus primärem Galvanometer, Differentialthermosäule mit Beleuchtungslampe, und sekundärem Galvanometer könnte man kurz „zusammengesetztes Galvanometer" nennen. Es verhält sich zum einfachen Galvanometer wie das zusammengesetzte Mikroskop zur Lupe. Schon mit zwei gewöhnlichen Galvanometern, wie sie jedes Laboratorium besitzt, kann man in dieser Weise die Brownsche Empfindlichkeitsgrenze erreichen. Das zusammengesetzte Galvanometer scheint mir berufen zu sein, die bisherigen Nadelgalvanometer ganz zu ersetzen. Man beachte noch den Vorteil, daß es dabei nötigenfalls leicht möglich ist, das primäre Galvanometer mit Lampe und Thermosäule in einem entfernten Kellerraum oder auf einer Juliusschen Aufhängung aufzustellen, während das abzulesende sekundäre Instrument leicht zugänglich bleibt.

Neuerdings habe ich in dieser Weise an einem meiner Galvanometer mittels eines sekundären, zehnmal weniger empfindlichen Instruments die Größe der Schwankungen bestimmt. Ihre Amplitude von etwa 3 mm blieb unverändert bei Kurzschluß des primären Instruments und auch, wie zu erwarten, bei Vertauschung von primärem und sekundärem Gal-

vanometer. Während aber bei geöffnetem Stromkreis der Lichtfleck immer wieder eine Folge von regelmäßigen Schwingungen macht, bis eine merkliche Störung eintritt, ist der Anblick bei starker elektromagnetischer Dämpfung ganz anders, das Bild zuckt unregelmäßig hin und zurück, aber mit, im Mittel, derselben Amplitude[1]). Der Äquipartitionswert für die spontanen Ströme ist dadurch experimentell nachgewiesen. Genauere Messungen sind im Gange.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium d. Universiteit, Okt. 1926.

---

[1]) Einthoven beobachtete, l. c., dasselbe beim Saitengalvanometer.

Beitrag zur Frage nach dem Ionisationszustand der Atome im Raumgitter des Berylliumoxyds.

Von **William Zachariasen** in Oslo.

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Es wird gezeigt, daß bei Berylliumoxyd die beobachteten Schwärzungen der Interferenzlinien keinen Grund zu der Annahme ungeladener Bausteine liefern, sondern daß sie sich ebensogut durch ein Ionengitter wie durch ein Atomgitter erklären lassen, sobald die räumliche Anordnung der Elektronen mit berücksichtigt wird.

In einer früheren Arbeit[1]) über die Kristallstruktur des Berylliumoxyds wurden die Intensitäten der Reflexionslinien vom Verfasser dahin gedeutet, daß in BeO nicht Ionen, sondern neutrale Atome vorliegen. Schon bevor diese Mitteilung erschienen war, hatte H. Ott an AlN dieselbe Schlußfolgerung gezogen[2]). Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch Strukturuntersuchungen an TiC, TiN, VC, VN usw.[3]).

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat A. E. van Arkel[4]) gezeigt, daß die Intensitäten der Interferenzlinien bei TiN (sowie auch bei AlN) doch mit einem Ionengitter vereinbar sind, wenn die Wirkung der räumlichen Ausdehnung der Elektronenhülle auf das Streuvermögen der Atome beachtet wird.

Die Schwärzung der Interferenzlinien ist ja unter anderem eine Funktion des Streuvermögens der im Raumgitter enthaltenen Atome. Bei Strukturermittelungen ist es bisher allgemein üblich gewesen, das Reflexionsvermögen eines Atoms proportional der Elektronenzahl zu setzen[5]). Da diese Berechnungsweise voraussetzt, daß sämtliche Elektronen im Schwerpunkt des Atoms gesammelt sind, ist es begreiflich, daß die Annahme nur eine sehr bedingte Gültigkeit beanspruchen kann.

---

[1]) Norsk geol. Tidsskr. **8**, 189, 1925; ZS. f. phys. Chem. **119**, 201, 1926.

[2]) ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.

[3]) A. E. van Arkel, Physica **4**, 286, 1924; K. Becker und F. Ebert, ZS. f. Phys. **31**, 268, 1925.

[4]) ZS. f. Phys. **37**, 672, 1926.

[5]) Eventuell mit einem Zusatzfaktor für das Streuvermögen schwererer Atome. Vgl. beispielsweise R. W. G. Wyckoff, ZS. f. Kristallogr. **62**, 189, 1925 und W. Zachariasen, ZS. f. phys. Chem. **128**, 134, 1926.

Schon vor mehreren Jahren haben verschiedene Forscher das Streuvermögen der Atome als Funktion der Elektronkonfiguration studiert und haben den folgenden Ausdruck theoretisch abgeleitet[1]):

$$S = n_1 \psi_1 + n_2 \psi_2 + \cdots + n_p \psi_p.$$

S ist das Reflexionsvermögen, n_1 die Anzahl von Elektronen in der Entfernung r_1 vom Kerne, n_2 die Anzahl Elektronen mit dem Abstand r_2 vom Kerne usw. Der Ausdruck für ψ_p ist:

$$\psi_p = \frac{\sin\left(2\pi \frac{2 r_p}{\lambda} \sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2\pi \frac{2 r_p}{\lambda} \sin\frac{\vartheta}{2}},$$

wo λ die Wellenlänge und $\vartheta/2$ den Glanzwinkel bedeuten. Diese Formel zeigt, daß wir nur für hinreichend kleines r und $\vartheta/2$ die Streuungswirkung gleich der Elektronenzahl setzen können. Besonders für leichte Atome gibt der oben angeführte Ausdruck ganz andere Werte für das Reflexionsvermögen.

Die Strukturermittelung des Berylliumoxyds wurde vom Verfasser unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Streuvermögen und Elektronenzahl durchgeführt. Diese Berechnungsweise führte eindeutig zu der Annahme neutraler Bausteine im Raumgitter.

Nach dem oben Gesagten muß aber die Berechtigung dieser Berechnungsweise und der daraus gezogenen Schlußfolgerung als höchst zweifelhaft angesehen werden. Ich habe deshalb auf einen Vorschlag von Herrn Prof. V. M. Goldschmidt die sehr wichtige Frage nach dem

---

[1]) Arthur Compton, Phys. Rev. (2) **9**, 29, 1917; vgl. auch P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 424, 1918; W. L. Bragg, R. W. James und C. H. Bosanquet, Phil. Mag. (6) **41**, 309, 1921; J. M. Bijvoet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 860, 1923.

Es ist begreiflich, daß der oben angeführte Ausdruck nur eine angenäherte Wiedergabe der wirklichen Verhältnisse gestattet. Compton setzt nämlich voraus, daß ein Elektron immer denselben Abstand r vom Kern hat, eine Annahme, die nur für Elektronen in Kreisbahnen berechtigt ist.

Debye und Scherrer machen in ihrer Arbeit die Voraussetzung, daß sämtliche Elektronen im Innern einer Kugel vom Radius ϱ enthalten sind, so daß jedes Volumenelement dieser Kugel gleich oft von jedem Elektron durchmessen wird, und sie finden dann die Formel:

$$S = 3\frac{\sin\Theta - \Theta\cos\Theta}{\Theta^3}, \qquad \Theta = 2\pi\frac{2\varrho}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Daß auch diese Annahme nicht der Wirklichkeit entspricht, ist einleuchtend.

Beim Berylliumoxyd darf wohl Comptons Voraussetzung den wirklichen Verhältnissen am nächsten kommen.

Ionisationszustand der Atome im Berylliumoxyd nach dem Erscheinen der wichtigen Publikation van Arkels zur erneuten Untersuchung aufgenommen.

Ein großes Hindernis für theoretische Berechnungen des Streuvermögens bildet der Mangel an zuverlässigem Zahlenmaterial über die wirklichen Dimensionen der Atome. Grimm[1]) hat in wichtigen Arbeiten die Radien mehrerer Ionen berechnet; obwohl die theoretische Voraussetzung seiner Berechnung bezweifelt werden kann[2]), wird der folgenden Berechnung der Grimmsche Radius von O^{--} (0,867 Å) zugrunde gelegt. Für Be^{++} nehmen wir den Wert 0,25 Å an [der Wirkungsradius von Be^{++} ist 0,34 Å][3]).

Die Tabelle 1 enthält die berechneten Schwärzungen für verschiedene Verhältnisse des Streuvermögens zwischen O und Be. Besonders die Reflexe $1\,0\,\bar{1}\,1$ und $2\,1\,\bar{3}\,1$ sind für kleine Änderungen der Streuungswirkung empfindlich; beide Reflexe ergeben, daß die Werte von S_O/S_{Be} um 2 herum liegen müssen. Die achte Spalte der Tabelle enthält die berechneten Werte von S_O/S_{Be}[4]). Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stehen diese Werte mit den experimentell gefundenen in guter Übereinstimmung. In der letzten Spalte sind die unter Voraussetzung neutraler Atome gefundenen Werte von S_O/S_{Be} angeführt. [Die Radien der neutralen Atome sind schätzungsweise halb so groß wie die entsprechenden Wirkungsradien gesetzt, also $2r_{Be} = 1{,}05$ Å und $2r_O = 0{,}60$ Å[5]).] Auch die Annahme neutraler Bausteine steht mit den Beobachtungen im Einklang.

Wir können demnach sagen:

Bei Berylliumoxyd liefern die beobachteten Schwärzungen keinen Grund zu der Annahme neutraler Atome, sondern sie lassen sich ebensogut durch ein Ionengitter wie durch ein Atomgitter erklären.

Es wird wohl möglich sein, wenn in der Zukunft sichere Angaben über die Radien der einzelnen Elektronenschalen zu unserer Verfügung stehen, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen zu treffen. Unsere gegenwärtigen Kenntnisse von diesen Größen gestatten aber keine derartigen Schlußfolgerungen.

---

[1]) Viele Arbeiten in der ZS. f. phys. Chem., insbesondere H. Grimm und H. Wolff, ZS. f. phys. Chem. **119**, 254, 1926.

[2]) Annahme statischer Elektronensysteme.

[3]) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII, S. 23. Oslo 1926.

[4]) Die *K*-Elektronen des Sauerstoffs werden als hinreichend genau mit dem Kern zusammenfallend angenommen.

[5]) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII, S. 22, 1926.

Tabelle 1.
Übersicht über den Einfluß des Verhältnisses S_O/S_{Be} auf die Intensitäten der Interferenzlinien bei Berylliumoxyd [1]).

Fläche	Intensität beobachtet	Intensität berechnet					$\frac{S_O}{S_{Be}}$ berechnet	
		$\frac{S_O}{S_{Be}}=1$	$\frac{S_O}{S_{Be}}=2$	$\frac{S_O}{S_{Be}}=3$	$\frac{S_O}{S_{Be}}=5$	$\frac{S_O}{S_{Be}}=8$	Ionen	Atome
$10\bar{1}0$	5	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	2,31	2,16
0002	2,5	4,0	4,4	4,9	5,7	6,3	2,20	2,16
$10\bar{1}1$	5	4,5	7,3	11,3	16,0	20,3	1,84	2,21
$10\bar{1}2$	2	2,8	3,0	3,5	4,0	4,4	0,87	2,34
$11\bar{2}0$	4	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	0,31	2,44
$10\bar{1}3$	4	7,4	7,8	8,0	8,2	8,4	0,21	2,51
$20\bar{2}0$	1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,22	2,60
$11\bar{2}2$	3,5	5,2	5,9	6,6	7,5	8,4	0,22	2,60
$20\bar{2}1$	1	1.2	1,3	2,9	4,0	5,1	0,23	2,63
0004	0—0,5	0	0,2	0,4	0,8	1,0	0,29	2,63
$20\bar{2}2$	1	1,2	1,3	1,5	1,8	1,9	0,37	2,59
$10\bar{1}4$	0—0,5	0	0,3	0,6	1,1	1,4	0,72	2,55
$20\bar{2}3$	4	6,7	6,9	7,1	7,4	7,5	1,40	2,58
$21\bar{3}0$	1,5—2,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,70	2,59
$21\bar{3}1$	2,5	2,8	4,7	7,4	9,1	13,9	1,89	2,55

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß G. Aminoff [2]) schon vor einiger Zeit, eben bei Berylliumoxyd, seinen Zweifel an die Berechtigung der üblichen Berechnungsweise ausgesprochen hat. Sein Zweifel ist durch die vorliegende Arbeit als durchaus berechtigt erwiesen.

K. F. Niessen [3]) hat in einer neulich erschienenen Publikation einen interessanten Versuch gemacht, das Streuvermögen der Atome in Gittern vom Typus Zinkblende und Zinkoxyd (sowie auch bei SiC) unter der Voraussetzung diamantähnlicher Bindungsweise theoretisch zu berechnen. Insbesondere bei Berylliumoxyd stimmen aber die berechneten

[1]) Es kann bemerkt werden, daß $\frac{S_O}{S_{Be}} = \alpha$ und $\frac{S_O}{S_{Be}} = \frac{1}{\alpha}$ identische Intensitäten liefern, da im Raumgitter des BeO die Positionen der Sauerstoffatome und der Berylliumatome vertauscht werden können. Wenn deshalb in der Tabelle 1 die berechneten Intensitäten für einen Wert $\frac{S_O}{S_{Be}} = 2$ eingeführt sind, entsprechen sie auch dem Wert $\frac{S_O}{S_{Be}} = 0{,}5$.

[2]) ZS. f. Kristallogr. **63**, 175, 1926.

[3]) Phys. ZS. **27**, 299, 1926.

Werte weniger gut mit den Beobachtungen überein (berechnet $S_O/S_{Be} = 1$, gefunden $S_O/S_{Be} = 2$). Übrigens ist es einleuchtend, daß auch bei dieser Bindungsweise die räumliche Ausdehnung der Elektronen (insbesondere der Valenzelektronen) beachtet werden muß.

Für AlN können, wie bereits van Arkel[1]) erwähnt hat, ähnliche Berechnungen wie bei BeO durchgeführt werden. Ott[2]) führt in seiner Arbeit über AlN an, daß nur Werte von S_{Al}/S_N zwischen 1,8 und 2,3 mit den gefundenen Schwärzungen übereinstimmen. Eine einfache Überlegung ergibt, daß ein Wert des Verhältnisses $S_{Al^{+++}}/S_{N^{---}} =$ etwa 2,0 erhalten wird, wenn wir für die Dimensionen der *L*-Schalen recht plausible Zahlen annehmen.

Selbst bei den verschiedenen Modifikationen von SiC, deren Kristallstrukturen durch die schönen Arbeiten von Ott[3]) ermittelt sind, gelangen wir zu ähnlichen Ergebnissen. Einerseits ist bei dieser Verbindung die verwandtschaftliche Beziehung zum Diamant ein Anzeichen eines Atomgitters, andererseits spricht die Existenz von Reststrahlen zugunsten eines Ionengitters.

Für die Überlassung einer Reihe neuer Debye-Scherrerscher Filme von Berylliumoxyd sowie für sein reges Interesse an vorliegender Arbeit spreche ich Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt meinen ergebensten Dank aus.

Oslo, Mineralog. Institut der Universität, 13. November 1926.

Zusatz bei der Korrektur. Nach dem Absenden der vorliegenden Arbeit ist eine Publikation von A. Claassen in der ZS. f. phys. Chem. **124**, 139, 1926 hier zugänglich geworden, worin ebenfalls die Frage nach dem Ionisationszustand der Atome in Berylliumoxyd diskutiert wird. Herr Claassen gelangt zu demselben Ergebnis wie ich. Das Streuvermögen von Beryllium und Sauerstoff wurde geschätzt durch Vergleich mit quantitativen Intensitätsmessungen an Li_2O.

Für den Parameter u gibt er 0,39 an. Es scheint mir allerdings fraglich, ob jene Grundlage genügt, um einen solchen Wert des Parameters u zu beweisen. Übrigens ist zu bemerken, daß der kleinste Abstand Be — O mit diesem Parameterwert ($u = 0{,}39$) 1,63 Å beträgt statt 1,71 Å, wie Herr Claassen anführt. Für $u = 0{,}375$ findet man Be — O = 1,65 Å.

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) ZS. f. Kristallogr. **61**, 515, 1925; **62**, 201, 1925; **63**, 1, 1926.

Über die Seriendarstellung des Wismutspektrums.

Von V. Thorsen in Kopenhagen.

(Eingegangen am 16. November 1926.)

Im Wismut-Bogenspektrum werden, zum Teil mit Hilfe neu beobachteter Linien, eine Anzahl s-, p- und d-Terme bestimmt. Aus einigen von ihnen lassen sich Rydberg-Serien bilden.

Im Laufe des letzten Jahres sind mehrere Arbeiten erschienen, welche das Bogenspektrum von Wismut behandeln. Die gemeinsame Grundlage aller dieser Arbeiten ist die klassische Abhandlung von Kayser und Runge[1]), in welcher zum ersten Male nachgewiesen wird, daß das Wismutspektrum zahlreiche Gruppen von Linien mit konstanten Schwingungsdifferenzen enthält. Jede Gruppe besteht aus fünf Linien, deren Abstände in Wellenzahlen bzw. gleich 2, 6225, 4019 und 11422 sind. Kopfermann[2]) hat das vorliegende empirische Material sorgfältig untersucht und konnte dabei noch andere mehr oder weniger deutliche Gruppen solcher Art nachweisen. Ruark, Mohler, Foote und Chenault[3]) sind der Ansicht, daß das Wismutspektrum ein Dublettspektrum sei und suchen dann mit Hilfe des empirischen Wertes der Ionisierungsspannung von Wismut, die bei etwa 8 Volt liegt, die Spektralterme zu bestimmen. Die Richtigkeit dieser Termfolge wird allerdings nicht durch Nachweis von Serien gestützt. In der vorliegenden Arbeit soll über einen Versuch berichtet werden, den Serienzusammenhang eingehender zu ermitteln. Es wurde zu diesem Zwecke erst das Spektrum photographiert und ausgemessen, und zwar nicht nur im bisher untersuchten Bereich, sondern auch im ultravioletten Schumanngebiet; somit ist jetzt das Spektrum ziemlich genau bekannt in dem Bereich von 10000 bis zu 1500 Å. Es wurden dabei mehrere bisher übersehene Linien gefunden, die sich zum größten Teil in die Kayser-Rungeschen Gruppen einordnen ließen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt. In den Tabellen 1, 2 und 3 ist eine Übersicht gegeben über die experimentell bestimmten Spektralterme. Zunächst bemerkt man, daß den von Kayser und Runge nachgewiesenen Gruppen von fünf Linien auf der langwelligen Seite zwei weitere Linien zugefügt werden können. Somit

---

[1]) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **52**, 1894.

[2]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **21**, 316, 1924.

[3]) A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote and R. L. Chenault, Sc. Pap. Bur. of Stand. **19**, 463, 1924.

kann der Kopfermannsche Term I, der ja in Wirklichkeit aus zwei sehr nahe liegenden Termen besteht, gedeutet werden als Term III und IV von einer Gruppe, die sieben anscheinend gleichberechtigte Terme umfaßt. Die beobachteten Terme zerfallen in zwei Gruppen, derart, daß zwei Terme ein und derselben Gruppe nicht miteinander kombinieren. Die Terme der einen Gruppe sind ihrer Lage entsprechend als p-Terme, die der anderen als s- und d-Terme bezeichnet. Die s-Terme scheinen, ihren effektiven Quantenzahlen nach zu urteilen, eine Serie zu bilden. Diese letzteren Terme wurden deshalb der Berechnung einer Seriengrenze zugrunde gelegt, auf die sich die in den Tabellen angegebenen Werte beziehen.

Tabelle 1.

		n^*
p_1	58 741	1,367
p_2	47 323	1,523
p_3	43 304	1,592
p_4	37 082	1,730
p_5	37 080	—
p_6	25 576	2,071
p_7	17 614	2,493

Tabelle 2.

		n^*
$2s$	26 153	2,048
$3s$	11 369	3,107
$4s$	6 487	4,111
$5s$	4 190	5,116
$6s$	2 926	6,121

Tabelle 3.

		n^*
$3d$	14 829	2,720
	13 924	2,807
	13 876	2,811
	12 826	2,925
$4d$	10 252	3,270
	9 280	3,436
	7 723	3,769
	7 584	3,803
$5d$	4 864	4,749
	4 766	4,797

Die Kombinationsmöglichkeiten zwischen diesen Termen sind aus den Tabellen 4 und 5 ersichtlich.

Bei der Ausarbeitung dieser Tabellen wurden für das Gebiet $\lambda > 10000$ Å Randalls[1]) Messungen benutzt, für das Gebiet von $\lambda = 10000$ bis $\lambda = 5800$ Å Messungen von Walters[2]), für $\lambda = 5800$ bis $\lambda = 2050$ Å teils Messungen von Kayser und Runge[3]), teils eigene,

[1]) H. M. Randall, Astrophys. Journ. **34**, 1, 1911.
[2]) F. M. Walters, Sc. Pap. Bur. of Stand. **16**, 161, 1921.
[3]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie.

Tabelle 4. *ps*-Kombinationen.

		p_7 17614	p_6 25576	p_5 37080	p_4 37082	p_3 43304	p_2 47323	p_1 58741
$2s$	26153	11711,1	—	—	—	—	4722,54 (10)	3067,69 (10)
		8536	—	—	—	—	21169,1	32588,4
$3s$	11369	—	7036,15 (2)	3888,19 (2)	3887,90 (2)	—	2780,47 (8)	2110,29 (6)
		—	14207,8	25711,6	25713,6	—	35954,5	47371,9
$4s$	6487	—	—	*3267,71 (1)	*3267,71 (1)	—	2448,07 (4)	*1913,6 (2)
		—	—	30694,9	30694,9	—	40836,2	52241
$5s$	4190	—	—	—	—	—	*2317,70 (3)	*1832,3 (1)
		—	—	—	—	—	43133,4	54558
$6s$	2926	—	—	—	—	—	*2251,73 (2)	—
		—	—	—	—	—	44396,6	—

und für $\lambda < 2050$ Å nur eigene Messungen. Das Gebiet $\lambda = 5500$ bis 2200 Å ist mit Hilgerschen Quarzspektrographen (Type E_1 und E_2) aufgenommen, während Wellenlängen unterhalb 2200 Å mit Hilfe eines Hilgerschen Vakuumspektrographen untersucht wurden. Als Lichtquelle diente teils ein Kohlebogen, in dessen ausgebohrter positiver Elektrode metallisches Wismut angebracht wurde, teils eine wassergekühlte Quarzbogenlampe mit Wismutfüllung. Bei der Vakuumuntersuchung wurde selbstverständlich nur die letztere Vorrichtung benutzt.

Linien, die noch nicht beobachtet waren, sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Ein Strich bedeutet, daß die entsprechende Linie nicht auftritt. Bei den aufgestellten Termen finden sich gewisse eigentümliche Kombinationsverhältnisse, für die es bis jetzt noch nicht möglich gewesen ist, eine eindeutige Zuordnung von inneren Quantenzahlen zu finden. Immerhin ist die Richtigkeit der Termenordnung durch verschiedene Tatsachen gestützt. Grotrian[1]) hat das Wismutabsorptionsspektrum untersucht und findet $\lambda = 3067$ Å als kräftige Absorptionslinie, die ohne Zweifel vom Normalzustand des Wismuts ausgeht, Ruark[2]) hat nachgewiesen, daß auch die Linien $\lambda\lambda = 2276$, 2230, 2228, 1959 und 1954 Absorptionslinien sind. H. Sponer[3]) findet weiter, daß auch $\lambda\lambda = 2110$, 2061 und 2025 in nicht leuchtendem Wismutdampf absorbiert werden. Der Spektralterm p_1 kann darum als der Normalzustand des Wismuts betrachtet werden, und seine Größe 58749, welche 7,25 Volt entspricht,

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923.
[2]) A. E. Ruark, l. c.
[3]) H. Sponer, Naturw. **12**, 619, 1924.

Tabelle 5. pd-Kombinationen.

		p_7 17614	p_6 25576	p_5 37080	p_4 37082	p_3 43304	p_2 47323	p_1 58741
3 d	14 829	—	—	4 492,99 (2)	4 492,62 (2)	3 510,88 (4)	3 076,61 (2)	2 276,57 (8)
		—	—	22 250,7	22 252,5	28 475,0	32 493,9	43 912,1
	13 924	—	8 579,74 (1)	—	—	—	2 993,34 (8)	2 230,63 (10)
		—	11 651,7	—	—	—	33 397,7	44 816,3
	13 876	—	8 544,54 (2)	4 308,54 (4)	4 308,18 (4)	3 397,17 (4)	2 989,03 (8)	2 228,24 (8)
		—	11 699,7	23 203,2	23 205,2	29 427,8	33 445,9	44 864,6
	12 826	—	7 840,33 (2)	4 121,86 (6)	4 121,54 (6)	—	2 897,97 (10)	—
		—	12 750,6	24 254,1	24 256,0	—	34 496,8	—
4 d	10 252	—	—	—	—	3 024,63 (8)	2 696,74 (5)	2 061,71 (7)
		—	—	—	—	33 052,3	37 070,8	48 487,9
	9 280	11 994,5	6 134,82 (6)	3 596,11 (4)	—	2 938,30 (10)	2 627,89 (8)	2 020,99 (5)
		8 334	15 068,3	27 799,9	—	34 023,4	38 042,0	49 464,7
	7 723	10 106,1	5 559,41 (3)	3 405,25 (3)	3 405,18 (3)	2 809,63 (8)	2 524,49 (8)	1 959,9 (3)
		9 892	17 853,4	29 358,0	29 359,3	35 881,3	39 600,0	51 030
	7 584	11 073,2	—	—	—	2 798,65 (4)	2 515,63 (6)	1 954,5 (3)
		9 028	—	—	—	35 720,1	39 739,4	51 146
5 d	4 864	7 838,70 (3)	—	—	—	2 600,64 (2)	2 354,49 (4)	*1 855,9 (1)
		12 753,3	—	—	—	38 440,6	42 459,0	53 865
	4 765	—	—	—	—	2 594,05 (2)	*2 349,15 (3)	*1 852,3 (2)
		—	—	—	—	38 538,2	42 555,5	53 970

stimmt gut überein mit der Ionisierungsspannung, die von Ruark[1]) gemessen wurde. Der letztere hat auch nachgewiesen, daß unelastische Zusammenstöße bei 1,9 Volt stattfinden und daß die Linien $\lambda = 3067$ und $\lambda = 4722$ bei 4,0 Volt gleichzeitig auftreten. Dieselben zwei Linien sind von Kopfermann[2]) als Fluoreszenzlinien nachgewiesen worden bei Bestrahlung eines Wismut-Quecksilberdampf-Gemisches mit der Linie $\lambda = 2536$.

Die kleinste beobachtete kritische Spannung, die gleich 1,9 Volt ist und die zu keiner Strahlung Anlaß gibt, stimmt ziemlich gut mit dem Mittelwert der Spannungen 1,4, 1,9 und 2,6 Volt, welche notwendig sind, um das Wismutatom aus seinem Normalzustand in die Zustände p_2 bzw. p_3 und p_4 (p_5) überzuführen. Diese Zustände sind also metastabile Zustände, aus denen das Atom ohne Einwirkung äußerer Felder im allgemeinen nicht in den Normalzustand zurückkehren kann. In einem gewöhnlichen Bogen findet man, daß die diesen Übergängen entsprechenden Linien nur sehr schwach auftreten.

Nach der Bohrschen Theorie des periodischen Systems erwartet man, daß im Normalzustand des Wismutatoms außer den in abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen drei Elektronen in 6_2-Bahnen vorhanden sind. Nach den von Pauli[3]) angegebenen Regeln für die bei gegebenen Werten n_k der Elektronen zu erwartenden Terme findet man in diesem Falle fünf Terme mit den inneren Quantenzahlen 1, 2, 2, 2, 3. Nach den von Hund[4]) angegebenen Regeln ist von diesen ein Term mit $j = 2$ (^4S) als tiefster zu erwarten, dann folgen etwas höher Terme mit $j = 1$ und $j = 2$ (^2D) und schließlich Terme mit $j = 2$ und 3 (^2P). Da bei Wismut die Dublettaufspaltung schon sehr groß zu erwarten ist, ist die Reihenfolge dieser letzten Terme nicht ganz sicher anzugeben. Es liegt nun nahe, p_1 als Term ^4S mit $j = 2$ anzusprechen, p_2 und p_3 als ^2D mit $j = 2$ und 3. Dagegen scheint es nach den Kombinationen notwendig, den Termen p_4 und p_5 dieselbe innere Quantenzahl zu geben, und zwar 1, so daß man einen dieser Terme nicht als der Grundkonfiguration zugehörend erklären kann. Vielleicht könnte man auch p_4 und p_5 als ^2P auffassen mit $j = 1$ und 2, wobei allerdings das sehr kleine Termintervall auffallend wäre. Bei den Termen p_6 und p_7 müßte dann ein Elektron

---

[1]) A. E. Ruark, l. c.
[2]) H. Kopfermann, l. c.
[3]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

im angeregten Zustand (7_2) sein. Bei den s-Termen ist ein Elektron im n_1-, bei den d-Termen im n_3-Zustand.

Im Wismut haben wir mehrere Seriengrenzen zu erwarten. Die hier gefundene dürfte die energetisch tiefste sein. Von den verschiedenen Serien, die bei einem angeregten n_1-Elektron auftreten (s-Serien), geht nach den Regeln von Hund [1]) genau eine (mit $j = 1$) zur tiefsten Grenze. Von den Serien, die bei einem angeregten n_3-Elektron auftreten (d-Serien), gehen zwei (mit $j = 2$ und 3) zur tiefsten Grenze. Damit ist verständlich, daß gerade eine s-Serie und Ansätze zu zwei d-Serien gefunden wurden. Die inneren Quantenzahlen führen zu keinem Widerspruch mit $j = 1$ für die s-Serie und mit $j = 2$ und 3 für die $4d$- und die $5d$-Terme.

Zum Schluß soll bemerkt werden, daß von den sämtlichen Wismutlinien etwa zwei Drittel benutzt worden sind, darunter die überwiegende Mehrzahl der starken Linien.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung ist im Institut für theoretische Physik an der Universität Kopenhagen ausgeführt. Für die Erlaubnis hierzu danke ich dem Direktor, Herrn Prof. Dr. N. Bohr, bestens. Ebenso danke ich Herrn Dr. F. Hund herzlich für seine wertvolle Hilfe bei der theoretischen Deutung der Resultate.

Kopenhagen, Universitetets Inst. for teoretisk Fys., Okt. 1926.

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925; vgl. Fig. 3.

Über einen experimentellen Nachweis der thermischen Ionisierung der Elemente.

Von M. N. Saha, N. K. Sur und K. Mazumdar in Allahabad, Indien.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1926.)

Obgleich die Theorie der thermischen Ionisierung der Elemente [1]) und ihre Anwendung auf die Astrophysik bereits im Jahre 1920 entwickelt wurde, steht ihre einwandfreie experimentelle Bestätigung noch aus. Im Jahre 1921 wurde von Saha und Günther [2]) im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin folgende Untersuchung ausgeführt:

Kleine Stücke von Na, K und Rb wurden in einen von Wasserstoff durchströmten und auf 1250° erhitzten Platinrohrofen geworfen. Das untere Ende des Ofens war mit Magnesiastücken verschlossen. Die Ionisierung des Alkalidampfraums wurde durch die zwischen der Platinwand und einem innen zentrisch angeordneten Platin-Platinrhodium-Thermoelement (das gleichzeitig zur Temperaturmessung diente) fließenden elektrischen Ströme gemessen. Die angelegte Spannung betrug nur 1 oder 2 Volt, damit die aus der Spaltung des Alkaliatoms in M^+ und ε gewonnenen freien Elektronen keine ionisierende Wirkung ausüben konnten. Aber der Spannungsabfall in der Platinröhre selbst, die von durch einen Niederspannungstransformator gelieferten Wechselströmen durchflossen war, betrug mehrere Volt. Man könnte daher leicht den Einwand erheben, daß in einigen Teilen des Dampfraums der wahre Spannungsabfall größer als die Ionisierungsspannung der Elemente sei, und daß die beobachtete Ionisation nur nach der von Franck und Hertz ausgearbeiteten Methode des Elektronenstoßes geschehe. Die Größe der erhaltenen elektrischen Ströme, die einige Milliampere betrug, sprach indessen entschieden dagegen.

Die nächste Untersuchung [3]) wurde von Saha und Sur im hiesigen Laboratorium vorgenommen. Der Apparat war ein nach dem Kingschen Modell gebauter Vakuumofen. Aber die zu untersuchenden Elemente

---

[1]) J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919; M. N. Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921; ausführlicher Bericht bei Freundlich, Handbuch der Physik XI.

[2]) M. N. Saha und P. Günther, Journ. of Sc., Calcutta University 1922, S. 1—10.

[3]) M. N. Saha und N. K. Sur, Journ. Indian Chem. Society **1**, 9, 1925.

selbst waren in einem zweiten, unter dem ersten angeordneten kleinen Ofen enthalten. Der zweite Ofen war ein mit Chromnickeldraht bewickeltes Quarzrohr und konnte leicht auf 1000° C erhitzt werden. Die Temperatur des Vakuumofens, der mit Gleichstrom von einer großen Akkumulatorenbatterie gespeist wurde, konnte wegen deren schneller Erschöpfung nur einige Minuten auf 1300° gehalten werden. Der zweite Ofen diente zur Feinregulierung der Dampfmenge. In seiner Mitte war der Dampf gesättigt, und wenn die Temperatur bekannt war, konnte der Druck leicht aus einer Dampfdrucktabelle [1]) entnommen werden. Der Dampf im Innern des ersten Ofens war ungesättigt, aber der Druck mußte derselbe sein wie im Innern des zweiten Ofens, wenn das Ende des ersten Ofens verschlossen war. Die Anordnung gestattete daher eine gleichzeitige Regulierung der Temperatur sowie auch der Konzentration in dem zu untersuchenden Dampfraum. Mit dieser Anordnung konnte die thermische Ionisierung von Alkalien. Ca, Sr und Ba, Zn, Mg bei 1500° C gemessen werden, aber derselbe Einwand, der gegen die frühere Untersuchung erhoben wurde, traf auch hier zu. Wir haben daher einen neuen Apparat gebaut, für welchen nach unserer Meinung die obenerwähnten Einwände durchaus entkräftet sind. Die Anordnung der Öfen ist dieselbe wie vorher, aber die elektrischen Ströme werden zwischen zwei auf Molybdänstäben montierten, gegeneinander und gegen die Öfen isolierten, parallel angeordneten Graphitplatten gemessen. Die Anordnung wird durch die Fig. 1 erläutert.

Das Graphitrohr F (Länge 10 cm, lichte Weite 14 mm, Wandstärke etwa 2 mm) dient als Vakuumofen. Die Energie wurde von einem Niederspannungstransformator (A. E. G., Berlin) von 10 kW Leistung durch ein von Wasser durchflossenes dickwandiges Eisenrohr (S, S) geliefert. Die Temperatur konnte leicht auf 2000° C gehalten werden. Die Öfen wurden durch einen Eisenmantel geschützt. f ist der kleine, mit Chromnickeldraht bewickelte Quarzofen, der das zu untersuchende Element enthält; T ist das Thermoelement, das zur Temperaturmessung diente. pp' sind die auf Molybdänstäben montierten Graphitplatten; sie sind von F völlig isoliert und befinden sich in kleinem Abstand voneinander, damit der Zwischenraum gleich temperiert war. Die Platten verhindern auch den Dampfausfluß und machen die Konzentration gleichförmig. Die angelegte Spannung war nur 1 Volt, und der elektrische Strom wurde durch ein mit einem Milliamperemeter geeichtes Galvanometer gemessen.

[1]) Zum Beispiel Landolt-Börnstein, Physik.-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 1332 ff., 1923.

L ist der Eisenmantel und MM' Ansatzeisenrohre, die mit Quarzfenstern verschlossen waren.

Zur Messung der Temperatur des Vakuumofens während der Versuche diente ein Wannersches Pyrometer, das auf die Quarzfenster gerichtet wurde. Da aber erfahrungsgemäß die von der Seite beobachtete Temperatur um 100 bis 200° C niedriger ist als die wahre Temperatur, wurde nach Kings Vorgang in einem Vorversuch eine der Graphitplatten pp' beseitigt und das Pyrometer auf die andere Platte gerichtet. Dies gibt

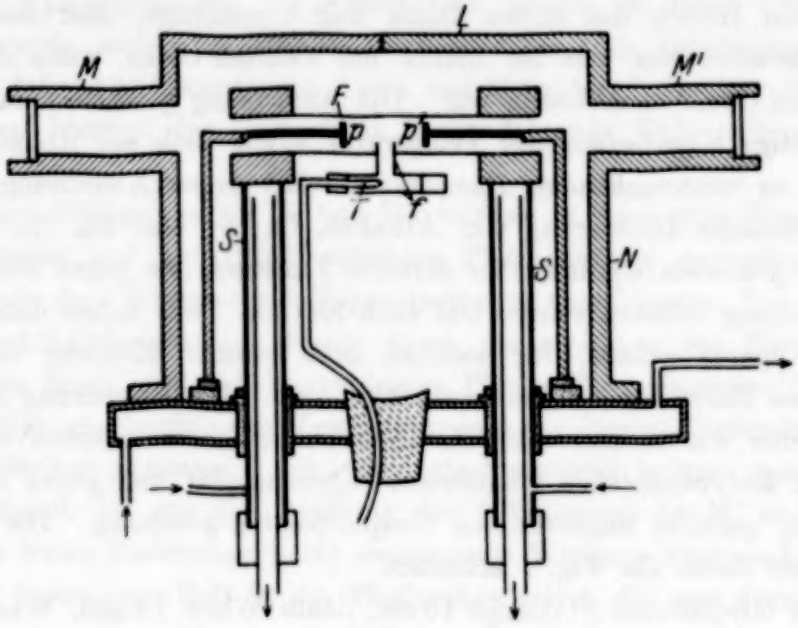


Fig. 1.

dann die wahre Hohlraumtemperatur. Die Unterschiede zwischen der seitlich beobachteten und der wahren Hohlraumtemperatur wurde dann in Abhängigkeit von der Leistung tabelliert und bei den eigentlichen Messungen in Rechnung gezogen.

Der Betrag der Oberflächenemission der Elektronen von pp' wurde folgendermaßen ermittelt: Der untere Ofen wurde kalt belassen, damit kein Dampf in den Raum zwischen p und p' eintrat. Der große Ofen wurde dann auf etwa 2000° C erhitzt und die beiden Platten abwechselnd positiv und negativ geladen. Der Galvanometerausschlag auf beiden Seiten der Nullage war immer derselbe. Wurde dann eine der Platten aus dem gleichtemperierten inneren Raume in den kälteren äußeren Raum gezogen, so schlug, wenn diese kältere Elektrode negativ geladen wurde, das Galvanometer nicht aus.

In der weiteren Untersuchung wurde der untere Ofen mit verschiedenen Elementen beschickt und auf eine passende Temperatur erhitzt. Mit Hg, Zn, Cd wurde kein Galvanometerausschlag erhalten. Mit Mg trat nur ein kleiner Ausschlag auf. Dagegen wurden mit Na und K die Ausschläge sehr groß, und die elektrischen Ströme konnten nur noch mit einem Milliamperemeter gemessen werden. Die Temperatur des oberen Ofens wurde abwechselnd auf 1300 bis 2000° C gehalten.

Die Ergebnisse sind völlig im Einklang mit der Größe der Ionisierungsspannungen der untersuchten Elemente und werden demnächst ausführlicher mitgeteilt werden.

Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Richard Conrad: Über die Streuungsabsorption von Wasserstoff-Kanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff[1]).

Von G. P. Thomson in Aberdeen.

(Eingegangen am 21. November 1926.)

Auf die Einwendungen, welche Herr Conrad[1]) gegen einige meiner Versuche[2]) erhoben hat, möchte ich folgendes erwidern.

Erstens wurde die Energie der benutzten Strahlen aus dem Potential zwischen den Platten des sie auf den Spalt ablenkenden Kondensators berechnet, und ich nahm nicht an, wie er sich denkt, daß sie die volle, dem Potential der Entladung entsprechende Energie hatten.

Sein Einwand, daß die benutzten Strahlen kein kegelförmiges (stigmatisches) Bündel bildeten, trifft auf seine eigenen Experimente ebenso zu und scheint von dieser Art des Apparats untrennbar zu sein. Dies war einer der Gründe, die mich veranlaßten, die Versuchsanordnung abzuändern. In dieser neuen Arbeit[3]) habe ich noch eingehender das Kriterium für einfache Einzelstreuung (den anderen Streitpunkt von Herrn Conrad) reiflich überlegt. Aber da die vorliegende Abhandlung hauptsächlich den Zweck hatte, zu beweisen, daß das Coulombsche Gesetz nicht ausreichend ist, so mag hier nur erwähnt werden, daß die Wirkung der Vielfachstreuung, wenn sie überhaupt merklich ist, abnimmt, wenn der Streuwinkel zunimmt, während der Unterschied zwischen Theorie und Experiment gerade für große Winkel am größten ist.

Obwohl ich die Geschicklichkeit bewundere, mit welcher Herr Conrad mittels der schwierigen thermoelektrischen Methode Messungen der Streuung ausführt, möchte ich doch gern darauf aufmerksam machen, daß in dem von ihm angeführten typischen Experiment[4]) der größte Ausschlag des Galvanometers nur 0,41 cm ist, wovon nur ein Bruchteil die zu messende Streuung darstellt. Die Genauigkeit kann daher nicht groß sein. Auch scheint der benutzte Geschwindigkeitsbereich ($1{,}71 \cdot 10^8$ bis $2{,}05 \cdot 10^8$) für eine befriedigende Untersuchung der Abhängigkeit der Streuung von der Geschwindigkeit zu klein zu sein.

---

[1]) Richard Conrad, ZS. f. Phys. **38**, 465—474, 1926.
[2]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 197, 1922.
[3]) Phil. Mag. **1**, 961, 1926; ebenda **2**, 1076, 1926.
[4]) ZS. f. Phys. **35**, 83, 1925.

Die Absorption der Röntgenstrahlen vom klassischen Standpunkt.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1926.)

Aus der Vorstellung klassischer „Ersatzoszillatoren" heraus wird eine von Jauncey angegebene empirische Absorptionsformel einschließlich ihres Zahlenfaktors zwanglos theoretisch gedeutet. Auf demselben Wege ergibt sich, daß die Absorptionskanten keine wirklichen Unstetigkeitsstellen für den Schwächungskoeffizienten darstellen können und daß der Streukoeffizient dicht an der langwelligen Seite einer Kante abnorm hohe Werte annehmen sollte.

Das Folgende stellt einen ersten Versuch dar, die Erscheinungen der Absorption und Zerstreuung der Röntgenstrahlen in den Ideenkreis der klassischen Dispersionstheorie einzuordnen. Ein solcher Versuch erscheint nicht überflüssig im Hinblick darauf, daß die durch Schrödinger eingeleitete neue Entwicklungsphase der Quantentheorie darauf hinzielt, daß in dem klassischen Bilde der harmonischen Oszillatoren doch mehr Wirklichkeit steckt, als die Bohrsche Atomtheorie anfänglich vermuten ließ. Die Dispersion der Röntgenstrahlen ist mehrfach aus diesem Gesichtspunkt betrachtet worden, am vollständigsten wohl kürzlich von Kallmann und Mark[1]). Hier soll zunächst aus einfachen Annahmen eine „universelle Absorptionsformel" abgeleitet werden, welche in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der Erfahrung ist. Weiter ergeben sich neue, der experimentellen Prüfung zugängliche Aussagen über das Verhalten des Streu- und Absorptionskoeffizienten in der Nähe einer Absorptionskante.

1. Das elektrische Moment $\mathfrak{f}$ eines Elektronenoszillators von der Eigenfrequenz ω_0 unter dem Einfluß einer Welle von der Frequenz ω und der elektrischen Amplitude E gehorcht der Schwingungsgleichung

$$\ddot{\mathfrak{f}} + k\dot{\mathfrak{f}} + \omega_0^2 \mathfrak{f} = \frac{e^2}{m} E e^{i\omega t}, \tag{1}$$

wo e und m die Ladung und Masse des Elektrons bezeichnen. Der Dämpfungskoeffizient k ist, wenn wir reine Strahlungsdämpfung annehmen,

$$k = \frac{2 e^2 \omega^2}{3 m c^3}; \tag{2}$$

[1]) H. Kallmann und H. Mark, Die Naturwissenschaften **14**, 649, 1926.

daß k von der Frequenz ω abhängt, rührt daher, daß das Dämpfungsglied eigentlich proportional $\ddot{\mathfrak{f}}$ anzusetzen wäre[1]). Aus (1) leitet man mittels des Ansatzes

$$\mathfrak{f} = f e^{i\omega t}$$

die Amplitude f des Moments ab, für deren absoluten Betrag gilt:

$$|f|^2 = \left(\frac{e^2}{m}\right)^2 \frac{E^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k^2\omega^2}.$$

Die Intensität der Primärstrahlung ist

$$J = \frac{c}{8\pi} E^2.$$

Die pro Zeiteinheit vom Oszillator ausgestrahlte Energie beträgt daher:

$$s(\omega_0, \omega) = \frac{\omega^4}{3c^3}|f|^2 = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{J}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k^2\omega^2}.$$

Wir betrachten nun eine chemisch einfache Substanz. Von den kontinuierlichen Röntgenabsorptionsbanden, welche das Element besitzt, greifen wir eine mit der Kantenfrequenz ω_X heraus; es mögen n_X Elektronen im Atom sein, welche zu dieser Absorptionskante gehören. Um nach unserem klassischen Bild ein kontinuierliches Absorptionsband zu erhalten, müssen wir in der Substanz ein kontinuierliches Band von Eigenfrequenzen annehmen ($\omega_0 = \omega_X$ bis ∞). Es sei $n(\omega_0)\,d\omega_0$ die Zahl der Oszillatoren pro Atom und pro Frequenzbereich $d\omega_0$. Die Gesamtzahl pro Atom wird man gleich n_X anzunehmen versuchen:

$$\int_{\omega_X}^{\infty} n(\omega_0)\,d\omega_0 = n_X. \tag{3}$$

Dann beträgt die von einem Atom pro Zeiteinheit der Primärstrahlung entzogene Energie:

$$S = \int_{\omega_X}^{\infty} s(\omega_0, \omega)\, n(\omega_0)\, d\omega_0,$$

also der „atomare X-Schwächungskoeffizient“:

$$\mu_X = \frac{S}{J} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \int_{\omega_X}^{\infty} \frac{n(\omega_0)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k^2\omega^2}\, d\omega_0. \tag{4}$$

Wir betrachten zunächst den Fall: $\omega > \omega_X$, indem wir annehmen, daß auch hier die ganze ausscheidende Primärenergie sich aus dem klassischen Strahlungswiderstand berechnen läßt, obwohl in Wahrheit nur ein Teil

[1]) Vgl. z. B. W. Bothe, Ann. d. Phys. **64**, 709, 1921.

davon als Streustrahlung wieder auftritt, der Rest in Form von Photoelektronen und Fluoreszenzstrahlung. Wegen der Kleinheit von k liefern in erster Näherung nur solche Werte von ω_0 einen merklichen Beitrag zum Wert des Integrals in (4), welche nahe bei ω liegen. Daher können wir, wenn $n(\omega_0)$ genügend langsam veränderlich ist, im Integranden überall ω_0 durch ω ersetzen, außer in der Verbindung $(\omega_0 - \omega)$, so daß das Integral sich schreibt:

$$\int = \frac{n(\omega)}{4\omega^2} \int \frac{d\omega_0}{(\omega_0 - \omega)^2 + k^2/4} = \frac{n(\omega)}{4\omega^2} \left[\frac{2}{k} \operatorname{arctg} \frac{2(\omega_0 - \omega)}{k} \right]_{\omega_X}^{\infty}.$$

Nehmen wir fürs erste an, daß ω nicht sehr nahe bei der Absorptionskante liegt, so ist $2(\omega_X - \omega)/k$ eine sehr große negative Zahl, deren arctg wir $= -\pi/2$ setzen können. Dann wird

$$\int = \frac{\pi}{2} \frac{n(\omega)}{\omega^2 k}$$

und mit (2) und (4)

$$\mu_X = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} n(\omega). \tag{5}$$

Nach (3) erhalten wir hieraus:

$$\int_{\omega_X}^{\infty} \mu_X \, d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} n_X, \tag{6}$$

eine Beziehung, die kürzlich von R. A. Houstoun[1]) zur Bestimmung der Zahl n_X der Dispersionselektronen benutzt worden ist. Wir werden hier n_X als bekannt ansehen und weiter von der Erfahrungstatsache Gebrauch machen, daß der Schwächungskoeffizient ungefähr proportional der dritten Potenz der Primärwellenlänge ist:

$$\mu_X = \frac{K_X}{\omega^3}; \tag{7}$$

K_X bedeutet eine für verschiedene Kanten und Substanzen verschiedene Konstante. Genauer genommen stellt zwar (7) nur einen Teil des Schwächungskoeffizienten dar, nämlich den (reinen) Absorptionskoeffizienten; den zweiten Teil, den Streukoeffizienten, welcher in unserer Näherung von ω unabhängig wäre, vernachlässigen wir in dieser provisorischen Rechnung, weil er im allgemeinen wesentlich kleiner ist als der Absorptionskoeffizient. Setzt man (7) in (6) ein, so folgt:

$$K_X = \frac{4\pi^2 e^2}{mc} n_X \omega_X^2,$$

[1]) R. A. Houstoun, Phil. Mag. **2**, 512, 1926.

was wiederum mit (7) zusammen ergibt:

$$\mu_X = \frac{4\pi^2 e^2}{mc} \frac{n_X \omega_X^2}{\omega^3}. \tag{8}$$

Führt man noch die Wellenlängen $\lambda = 2\pi c/\omega$ und $\lambda_X = 2\pi c/\omega_X$ ein und summiert über alle Elektronen des Atoms, so erhält man für den gesamten atomaren Schwächungskoeffizienten μ den Ausdruck:

$$\mu = \frac{2\pi e^2}{mc^2} \lambda^3 \sum \frac{n_X}{\lambda_X^2} = 1{,}76 \cdot 10^{-20} \lambda^3 \sum \frac{n_X}{\lambda_X^2}, \tag{9}$$

wenn man die Wellenlängen in Å rechnet. Damit haben wir eine für alle Wellenlängen und alle Substanzen gültige Absorptionsformel gefunden. Die Summe ist natürlich nur über diejenigen Absorptionskanten zu erstrecken, welche langwelliger sind als die betrachtete Strahlung.

G. E. M. Jauncey[1]) hat durch Diskussion eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterials die folgende rein empirische Darstellung für den atomaren Absorptionskoeffizienten τ gewonnen:

$$\tau = 1{,}71 \cdot 10^{-20} \lambda^3 \sum \frac{n_X}{\lambda_X^2}.$$

Es ist wohl sehr unwahrscheinlich, daß die Übereinstimmung mit unserer Formel (9) zufällig sein sollte. Allerdings ist der Zahlenfaktor in Jaunceys Formel nur ein Mittelwert; die genauen experimentellen Werte schwanken für die verschiedenen Substanzen und Wellenlängen zwischen 1,20 und $2{,}24 \cdot 10^{-20}$.

Von der Kramersschen Formel unterscheidet sich die unsere nur um einen Zahlenfaktor von der Größenordnung 1, ebenso wie eine von L. de Broglie[2]) hergeleitete Formel; dies geht leicht aus einer von Kramers gemachten Bemerkung hervor[3]).

Das Verteilungsgesetz der Oszillatoren ergibt sich nunmehr aus (5) und (8):

$$n(\omega) = \frac{2 n_X \omega_X^2}{\omega^3}. \tag{10}$$

Damit findet der Ansatz $n(\omega) \sim \lambda^3$, den Kallmann und Mark[4]) mit Erfolg in die Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen eingeführt haben, wiederum seine Rechtfertigung. Die einzige Anleihe bei der Erfahrung, die wir hierbei gemacht haben, besteht in dem Ansatz $\mu \sim \lambda^3$. Eine derartige Annahme scheint in der Tat unvermeidlich zu sein, solange

[1]) G. E. M. Jauncey, Phil. Mag. **48**, 81, 1924.
[2]) L. de Broglie, Journ. de phys. **3**, 33, 1922.
[3]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923, Anm. auf S. 839.
[4]) a. a. O.

man nicht quantentheoretische Elemente in die Betrachtung einführt, etwa nach Art der von Kramers angestellten Rechnung.

2. Wir werden jetzt den Gedankengang von Ziffer 1 umkehren, indem wir das unter verschiedenen Vernachlässigungen gewonnene Verteilungsgesetz (10) für die Oszillatoren als streng gültig annehmen und damit nach Gleichung (4) einen genaueren Ausdruck für den Schwächungskoeffizienten aufstellen, welcher auch auf der langwelligen Seite der Kante gelten soll. Das Integral in (4) läßt sich dann ohne Schwierigkeit exakt auswerten; als zweckmäßige Integrationsvariable erweist sich

$$x = \frac{\omega^2 + k^2}{\omega_0^2} - 1.$$

Das vollständige Resultat hat die zunächst wenig übersichtliche Gestalt:

$$\mu_X = \frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m^2c^4} n_X \frac{\omega^2}{\omega^2+k^2}\left[\frac{\omega^2-k^2}{\omega^2+k^2}\frac{\omega_X^2}{\omega k}\left\{\operatorname{arctg}\frac{\omega}{k}\left(\frac{\omega^2+k^2}{\omega_X^2}-1\right)\right.\right.$$
$$\left.\left. + \operatorname{arctg}\frac{\omega}{k}\right\} + 1 + \frac{\omega_X^2}{\omega^2+k^2}\log\frac{\omega^2(\omega^2+k^2-\omega_X^2)^2 + k^2\omega_X^4}{(\omega^2+k^2)\omega_X^4}\right]. \qquad (11)$$

Nun ist aber k so klein, daß wir es ohne weiteres überall gegen ω vernachlässigen können, außer wo k mit $\omega - \omega_X$ konkurriert. Letzteres ist nur in einem sehr schmalen Spektralbereich beiderseits der Kante der Fall; wie man aus der Bedeutung von k als Dämpfungskoeffizient leicht ersieht, ist dieser Bereich nur von der Größenordnung der klassischen Linienbreite. Indem wir diesen Bereich von den folgenden Betrachtungen ausschließen, begehen wir keinen Fehler weiter, als daß wir die unmeßbar kleine „Dämpfungsunschärfe" der Kante ignorieren. Dann haben wir unter den beiden arctg aber zwei Zahlen von sehr großem absoluten Betrag. In solchem Falle gilt:

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{arctg} u &= \frac{\pi}{2} - \frac{1}{u}\\ \operatorname{arctg}(-u) &= -\frac{\pi}{2} + \frac{1}{u}\end{aligned}\right\} u > 0.$$

Ferner stellt der Ausdruck

$$\frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m^2c^4} n_X = \sigma_X \qquad (12)$$

den bekannten Thomsonschen Wert des atomaren Streukoeffizienten für die betrachtete Elektronengruppe dar, d. h. den Wert, welchen der Streukoeffizient hätte, wenn die n_X Atomelektronen frei wären. Setzt man dies alles ein, so erhält man:

$$\mu_X = \sigma_X(t_X + s_X) \quad \text{für } \omega > \omega_X, \qquad (13)$$
$$\mu_X = \sigma_X s_X \quad \text{für } \omega < \omega_X, \qquad (14)$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$t_X = \frac{\pi \omega_X^2}{\omega k} = \frac{3\pi m c^3}{2e^2}\frac{\omega_X^2}{\omega^3};$$

$$s_X = \frac{2r^2-1}{r^2-1} - r^2 \log\left(\frac{r^2}{r^2-1}\right)^2; \quad r = \frac{\omega_X}{\omega} = \frac{\lambda}{\lambda_X}.$$

Betrachten wir zunächst die Gleichung (13), welche für die kurzwellige Seite der Kante gilt, so erkennen wir in dem ersten Summanden $\sigma_X t_X$ ohne weiteres unseren früheren provisorischen Ausdruck (8) für den Schwächungskoeffizienten wieder. Der jetzt hinzukommende Summand $\sigma_X s_X$ ist wegen der Kleinheit von k nur dann von Bedeutung, wenn ω entweder sehr groß gegen ω_X ist oder nahe bei ω_X liegt. Im ersten Falle wird aber praktisch $s_X = 1$, also

$$\mu_X = \sigma_X (t_X + 1) \text{ für } \omega \gg \omega_X. \tag{15}$$

Das Zusatzglied stellt also in diesem Falle einfach den Thomsonschen Streukoeffizienten dar[1]), welcher in der Tat erst mit dem reinen Absorptionskoeffizienten zusammen den vollständigen Ausdruck für den Schwächungskoeffizienten liefert. Wir sehen, daß unser Verteilungsgesetz (10) exakter ist, als nach der Art seiner Herleitung erwartet werden konnte. Dies liegt offenbar daran, daß der Fehler, der bei der provisorischen Auswertung des Integrals in (4) begangen wurde, gerade kompensiert wurde durch die Vernachlässigung des Streukoeffizienten in (7).

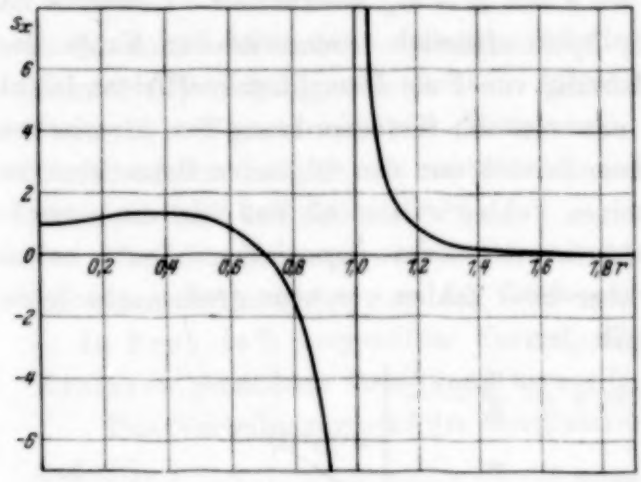


Fig. 1.

Außer für große ω wird s_X noch von Bedeutung in der Umgebung der Absorptionskante. Fig. 1 stellt den Verlauf von s_X als Funktion von r dar, während Fig. 2 den vollständigen Verlauf des atomaren Schwächungskoeffizienten für eine Absorptionskante bei $\lambda_X = 0{,}2$ Å

[1]) Vgl. hierzu auch F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925, sowie F. London, ZS. f. Phys. **39**, 322, 1926.

wiedergibt[1]). Man sieht, daß der Einfluß von s_X in einer Abrundung der beiden Ecken in der bekannten Absorptionskurve besteht. Eine wirkliche Unstetigkeit wäre mit unserem klassischen Bilde nicht vereinbar, eine solche ließe sich z. B. durch keinerlei Abänderung des Verteilungsgesetzes (10) erreichen.

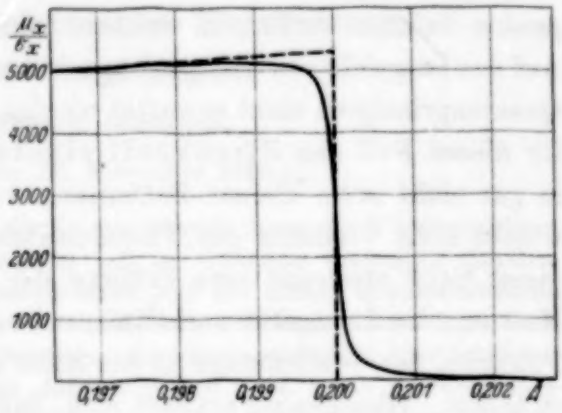


Fig. 2.

Für große r wird

$$s_X = \frac{1}{3\,r^4},$$

wie man durch Reihenentwicklung nach $1/r$ erkennt; hierin hat man offenbar das Rayleighsche λ^{-4}-Gesetz der Zerstreuung wieder zu erblicken. Die Abrundung der oberen Ecke der Absorptionskurve ist nicht so bedeutend, daß sie den Maximalwert μ_X^0 von μ_X wesentlich änderte; für diesen erhält man daher mit ausreichender Genauigkeit, indem man in (13) $\omega = \omega_X$ setzt und den Streukoeffizienten vernachlässigt:

$$\mu_X^0 = \sigma_X \frac{3\,\pi\,m\,c^3}{2\,e^2\,\omega_X} = \sigma_X \frac{3\,m\,c^2}{4\,e^2}\,\lambda_X.$$

Damit wird auf der langwelligen Seite der Kante:

$$\frac{\mu_X}{\mu_X^0} = \frac{4\,e^2}{3\,m\,c^2\,\lambda_X}\,s_X = \frac{3{,}74\,.\,10^{-5}}{\lambda_X}\left(\frac{2\,r^2-1}{r^2-1} - 2\,r^2 \log\frac{r^2}{r^2-1}\right), \quad (16)$$

wo λ_X in Å zu rechnen ist. Diese Gleichung dürfte vermutlich exakter gelten als (14), da sie keine hypothetischen Größen wie die „Stärke" der Ersatzoszillatoren mehr enthält.

Messungen, welche eingehend genug wären, um diesen Verlauf des Schwächungskoeffizienten im einzelnen zu zeigen, liegen bisher wohl nicht vor. Vielleicht ist es aber möglich, durch genaue Messungen die Theorie in diesem Punkte nachzuprüfen[2]).

---

[1]) In Fig. 2 wurde der mittlere Teil des Abfalles, für welchen die Näherung (13), (14) nicht mehr gilt, interpoliert.

[2]) Der von S. J. M. Allen (Phys. Rev. **24**, 1, 1924) gemessene allmähliche Abfall des Schwächungskoeffizienten auf der langwelligen Seite der K-Kante ist noch sehr viel sanfter als der hier berechnete und dürfte im wesentlichen auf Unvollkommenheiten der Messung beruhen; Allen selbst glaubt diese Frage auf Grund seiner Messungen nicht entscheiden zu können.

Es ist jetzt noch die Frage nach dem Verbleib der ausscheidenden Primärenergie zu erörtern. Auf der kurzwelligen Seite der Kante wissen wir nur, daß ein Teil in Streustrahlung umgesetzt, ein anderer zur Erzeugung von Photoelektronen verbraucht wird, ohne sichere Anhaltspunkte dafür zu haben, in welchem Verhältnis diese Aufteilung erfolgt [1]). Auf der langwelligen Seite dagegen kann Photoemission nach allbekannten Quantenprinzipien nicht erwartet werden. Daher muß unser Ausdruck (14) für diesen Fall den Streukoeffizienten darstellen. Dieser sollte also in gar nicht sehr kleiner Entfernung von der Kante noch Werte haben, welche hohe Vielfache des Thomsonschen Wertes betragen. Auch von dieser Seite erscheint eine Prüfung der Theorie möglich, nämlich durch Messung des Intensitätsverhältnisses von Streu- und Primärstrahlung als Funktion der Wellenlänge in der Nähe einer Absorptionskante des Streustrahlers. Gleichzeitig erkennt man, daß zum gesamten Streukoeffizienten einer Substanz im allgemeinen nur diejenigen Atomelektronen merklich beitragen, für welche die zugehörige Absorptionskante langwelliger ist als die betrachtete Strahlung.

Grundsätzlich steht wohl nichts im Wege, die hier gezogenen Schlüsse auch auf die optischen Seriengrenzen zu übertragen. Nur ist zu beachten, daß hier die Normierung (3) der Verteilungsfunktion für die Oszillatoren nicht mehr angenähert richtig sein kann, da zu der Bandenabsorption noch die Linienabsorption in der zugehörigen Serie kommt. Dadurch wird die Gesamtstärke der Oszillatoren, die dem Absorptionsband zuzuordnen sind, erheblich gegenüber der wirklichen Elektronenzahl verkleinert [2]).

Zum Schlusse sei nochmals betont, daß die ganze Rechnung wohl vorläufig mehr qualitativ als quantitativ zu nehmen ist. Der Hauptgrund hierfür dürfte darin liegen, daß die einzelnen Atomelektronen als voneinander unabhängig betrachtet wurden, was sicher nur näherungsweise zulässig ist. Am wenigsten dürfte von dieser Unsicherheit noch die Gleichung (16) betroffen sein.

Charlottenburg, November 1926.

---

[1]) Für die Dispersion dürfte man wohl nur den wirklich als Streustrahlung emittierten Teil der klassischen Ausstrahlung in Ansatz bringen.

[2]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

Über quantenmechanische Darstellung von Quantensprüngen.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 25. November 1926.)

Nach den elementaren Vorstellungen der Quantentheorie kann die Wechselwirkung der Atome bei Stößen, durch Strahlung usf. mit der Annahme unstetiger Quantensprünge beschrieben werden. Im Gegensatz dazu muß die exakte Quantenmechanik diese Wechselwirkungen als mit einem kontinuierlichen Energieaustausch in Form langsamer Schwebungen verknüpft betrachten. An einem einfachen aber typischen Beispiel wird der ausführliche Beweis dafür erläutert, daß beide Beschreibungsweisen trotz ihrer großen Verschiedenheit in allen empirisch prüfbaren Aussagen dasselbe ergeben.

Nach den Grundannahmen der Quantentheorie kann für die Wechselwirkungen der Atome durch Vermittlung der Strahlung oder bei Zusammenstößen usf. eine sehr anschauliche unstetige Beschreibung durchgeführt werden auf Grund der Vorstellung, daß die Atome sich wechselseitig zu sprunghaften Änderungen ihres Zustandes veranlassen[1]). Versucht man jedoch, Wechselwirkungen der bezeichneten Art mit den Hilfsmitteln der Quantenmechanik exakter zu erfassen, so ist man genötigt, zunächst von einer Anknüpfung an diese Vorstellung abzusehen und die Wechselwirkung als durch langsame, kontinuierliche Schwebungen gekennzeichnet zu beschreiben. Es bedarf deshalb eines ausführlichen Beweises, daß man durch Anwendung der quantenmechanischen Gesetze auf derartige Wechselwirkungen zu Ergebnissen kommt, die in jeder experimentell entscheidbaren Frage dieselbe Antwort liefern (in erster Annäherung), wie sie aus der elementaren unstetigen Beschreibung der Vorgänge zu entnehmen ist. In dieser Note soll das an einem sehr einfachen Beispiel erläutert werden; die Verallgemeinerung der angestellten Überlegungen bereitet keine Schwierigkeit. Die dabei zu beachtenden

---

[1]) Bekanntlich hat Schrödinger, ausgehend von den mathematischen Beziehungen, durch deren Aufdeckung er die Quantenmechanik bereichert hat, Vorstellungen entwickelt, die sich zu den von Planck, Einstein, Bohr entwickelten Grundannahmen der Quantentheorie in radikalem Gegensatz befinden. Die folgenden Ausführungen gründen sich jedoch durchaus auf die alten Vorstellungen (stationäre Zustände; Übergänge), welche sie genauer zu analysieren und zu stützen geeignet scheinen.

Tatsachen und Gesichtspunkte sind zum Teil schon von Born[1]) und Dirac[2]) in anderem Zusammenhang erörtert worden.

Wir betrachten zwei ungekoppelte ungleichartige Atome A_1, A_2 mit den Quantenzahlen n_1, n_2 $(= 0, 1, 2, \ldots)$ und den Energien $W_1(n_1)$, $W_2(n_2)$. Dabei soll

$$W_1(1) - W_1(0) = W_2(1) - W_2(0)$$

sein, so daß also das aus beiden Atomen zusammen bestehende mechanische System mit der Energie

$$W(n_1 n_2) = W_1(n_1) + W_2(n_2)$$

eine Entartung

$$W(10) = W(01)$$

besitzt. Außer dieser Entartung soll jedoch keine weitere vorhanden sein.

Es möge dann eine mit λ proportionale Kopplung zwischen den Atomen eingeführt werden, so daß die Energiefunktion die Gestalt

$$H = H_1 + H_2 + \lambda H'$$

gewinnt. Die Wirkung dieser Störung ist die, daß jede auf das ungestörte System bezügliche Matrix $g = (g(n_1 n_2, m_1 m_2))$ in

$$g' = T g T^{-1}$$

verwandelt wird,. wobei T orthogonal ist. Übrigens beschäftigen wir uns nur mit dem Grenzfall $\lambda = 0$ (der im allgemeinen nicht übereinstimmt mit dem ungestörten Zustand der ungekoppelten Atome). Dabei ist $TWT^{-1} = W$, also T vertauschbar mit W, woraus folgt, daß in $T = (T(n_1 n_2, m_1 m_2))$ nur die Glieder

$$T(n_1 n_2, n_1 n_2);\quad T(01, 10);\quad T(10, 01)$$

von Null verschieden sind. Die Orthogonalität von T verlangt dann, daß (abgesehen von belanglosen Phasenkonstanten)

$$T(n_1 n_2, n_1 n_2) = 1 \quad \text{für} \quad n_1 n_2 \neq \begin{cases} 01 \\ 10 \end{cases}, \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} |T(10, 10)|^2 + |T(10, 01)|^2 &= 1, \\ |T(01, 10)|^2 + |T(01, 01)|^2 &= 1, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$T(10, 10)\, T^*(01, 10) + T(10, 01)\, T^*(01, 01) = 0 \tag{3}$$

(wobei a^* die Konjugierte zu a bedeutet). Aus (3) folgt übrigens:

$$|T(10, 10)|^2 . |T(01, 10)|^2 = |T(10, 01)|^2 . |T(01, 01)|^2. \tag{3'}$$

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

Man erhält danach für die Elemente der transformierten Matrix die folgende Tabelle:

Fall a)
$$\left.\begin{matrix} n_1\, n_2 \\ m_1\, m_2 \end{matrix}\right\} \neq \begin{cases} 10 \\ 01 \end{cases},$$
$$g'(n\,m) = g(n\,m).$$

Fall b)
$$m_1\, m_2 \neq \begin{cases} 10 \\ 01 \end{cases},$$
$$g'(10, m_1 m_2) = T(10, 01)\, g(01, m_1 m_2) + T(10, 10)\, g(10, m_1 m_2),$$
$$g'(01, m_1 m_2) = T(01, 01)\, g(01, m_1 m_2) + T(01, 10)\, g(10, m_1 m_2)$$
[Faktoren $T(m_1 m_2, m_1 m_2) = 1$ sind sogleich fortgelassen].

Fall c)
$$n_1\, n_2 \neq \begin{cases} 10 \\ 01 \end{cases},$$
$g'(n_1 n_2, 10)$, $g'(n_1 n_2, 01)$ entsprechend wie b).

Fall d)
$$\begin{aligned} g'(01, 01) = {} & T(01, 10)\, g(10, 10)\, T^*(01, 10) \\ & + T(01, 10)\, g(10, 01)\, T^*(01, 01) \\ & + T(01, 01)\, g(01, 01)\, T^*(01, 01) \\ & + T(01, 01)\, g(01, 10)\, T^*(01, 10) \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} g'(10, 10) = {} & T(10, 10)\, g(10, 10)\, T^*(10, 10) \\ & + T(10, 10)\, g(10, 01)\, T^*(10, 01) \\ & + T(10, 01)\, g(01, 01)\, T^*(10, 01) \\ & + T(10, 01)\, g(01, 10)\, T^*(10, 10) \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} g'(01, 10) = {} & T(01, 10)\, g(10, 10)\, T^*(10\ 10) \\ & + T(01, 10)\, g(10, 01)\, T^*(10, 01) \\ & + T(01, 01)\, g(01, 01)\, T^*(10, 01) \\ & + T(01, 01)\, g(01, 10)\, T^*(10, 10) \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} g'(10, 01) = {} & T(10, 10)\, g(10, 10)\, T^*(01, 10) \\ & + T(10, 10)\, g(10, 01)\, T^*(01, 01) \\ & + T(10, 01)\, g(01, 01)\, T^*(01, 01) \\ & + T(10, 01)\, g(01, 10)\, T^*(01, 10) \end{aligned}$$
(Man beachte, das T^{-1} die transponierte, konjugiert komplexe Matrix zu T ist.)

Nach den Grundvorstellungen der Quantentheorie muß man nun die Wechselwirkung der Atome in unstetiger Weise folgendermaßen (angenähert) beschreiben können: Eine Wechselwirkung tritt überhaupt nur dann auf, wenn entweder $n_1 = 0$, $n_2 = 1$ oder $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ ist. Und in diesen Fällen besteht die Wechselwirkung darin, daß die Atome

wiederum dauernd so reagieren, als wenn sie ungestört wären, wobei jedoch in gewissen zeitlichen Abständen Quantensprünge eintreten, bei denen das eine Atom von 1 nach 0, das andere von 0 nach 1 übergeht. Wird $\lambda = 0$, so werden die Pausen zwischen den Sprüngen unendlich lang; läßt man, von ungekoppelten Atomen $\lambda = 0$ ausgehend, zunächst ein endliches λ entstehen, das dann wieder auf Null gebracht wird, so verbleibt im Falle $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ (bzw. $n_1 = 0$, $n_2 = 1$) eine Wahrscheinlichkeit w_a (bzw. w_b) dafür, daß A_1 zuletzt im Zustand 0, und eine Wahrscheinlichkeit $\overline{w}_a = 1 - w_a$ (bzw. $\overline{w}_b = 1 - w_b$), daß A_1 zuletzt im Zustand 1 ist.

Wir behaupten: Diese Aussagen sind in vollkommenem Einklang mit den obigen matrizentheoretischen Feststellungen, wenn man

$$\left.\begin{aligned} w_a &= |T(10, 01)|^2; \quad \overline{w}_a = |T(10, 10)|^2; \\ w_b &= |T(01, 01)|^2; \quad \overline{w}_b = |T(01, 10)|^2 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

annimmt. Die Beziehungen $w_a + \overline{w}_a = w_b + \overline{w}_b = 1$ sind dann nach (2) in der Tat erfüllt. Aus (3′) folgt ferner

$$w_b = \overline{w}_a. \tag{5}$$

Für die experimentelle Messung der w_a usf. (und für die empirische Prüfung der Richtigkeit der unstetigen Beschreibung überhaupt) gibt es drei Methoden:

Methode A: Man kann durch äußere Einwirkungen Quantensprünge eines der Atome, etwa A_1, erzeugen und aus den dabei eintretenden Energieumsetzungen sowie den Wahrscheinlichkeiten dieser Quantensprünge Rückschlüsse auf den vorherigen Zustand von A_1 ziehen.

Methode B: Man kann von Größen, die bei isoliertem A_1 zeitlich konstant sind, ihren Mittelwert, ihren Quadratmittelwert usf. in direkter Weise messen (z. B. magnetisches Moment von A_1).

Methode C: Man kann endlich A_1 beschleunigen durch ein äußeres Kraftfeld, dessen Wirksamkeit auf die Zustände $n_1 = 0$ und $n_1 = 1$ des ungekoppelten A_1 verschieden ist (Stern-Gerlach-Versuch).

Erörterung der Methode A: Die Übergangswahrscheinlichkeiten von A_1 bei äußerer Beeinflussung seien für isoliertes A_1 gegeben durch die Quadrate der Absolutwerte $w_1(n_1 n_2) = |g(n_1 n_2)|^2$ der Elemente einer Matrix g. Dies ist bekanntlich die allgemeine Form für die Wahrscheinlichkeiten aller durch Strahlung, Stöße oder sonstige inkohärente Einwirkungen veranlaßten Übergänge. Betrachtet man A_1 mit A_2 als ein System, so ist die Matrix g zu schreiben mit den Elementen

$$g(n_1 n_2, m_1 m_2) = \delta_{n_2 m_2} g_1(n_1 m_1).$$

Die Kopplung von A_1 mit A_2 bewirkt den Ersatz von g durch $g' = T g T^{-1}$, und man erhält Übergangswahrscheinlichkeiten

$$w'(n_1 n_2, m_1 m_2) = |g'(n_1 n_2, m_1 m_2)|^2,$$

die folgende Werte haben (vgl. die obige Tabelle):

Fall a) $\left.\begin{matrix} n_1 n_2 \\ m_1 m_2 \end{matrix}\right\} \neq \begin{cases} 10 \\ 01 \end{cases}$,

$$w'(n_1 n_2, m_1 m_2) = \delta_{n_2 m_2} w_1(n_1 m_1).$$

Das heißt: Die Übergänge zwischen zwei Zuständen, die von 10 und 01 beide verschieden sind, stimmen nach Energieumsatz und Wahrscheinlichkeit mit denen des isolierten A_1 überein.

Fälle b) $m_1 \neq 0, 1.$

$$\begin{aligned} w'(10, m_1 1) &= w_1(0 m_1) \cdot |T(10, 01)|^2, \\ w'(10, m_1 0) &= w_1(1 m_1) \cdot |T(10, 10)|^2, \\ w'(10, m_1 m_2) &= 0 \quad \text{für} \quad m_2 > 1. \end{aligned}$$

Betrachten wir die w' als Wahrscheinlichkeiten für von 10 ausgehende Übergänge, so bedeuten die Formeln: $|T(10, 01)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß A_1 scheinbar isoliert, und zwar im Zustand $n_1 = 0$ ist; d. h. es ist $|T(10, 01)|^2 = w_a$. Entsprechend ist $|T(10, 10)|^2 = \bar{w}_a$, womit die oberen Formeln (4) bewiesen sind. Die unteren ergeben sich entsprechend.

Betrachten wir jedoch die w' als Wahrscheinlichkeiten für in „10 endende Übergänge, so ist zu beachten, daß vom Standpunkt der unstetigen Beschreibung z. B. die mit den Wahrscheinlichkeiten $w'(10, m_1 1)$ und $w'(01, m_1 1)$ erfolgenden Übergänge $m_1 1 \to 10$ und $m_1 1 \to 01$ beide stets als Übergänge in den Zustand scheinbar isolierter Atome mit $n_1 = 0$ und $n_2 = 1$ aufgefaßt werden müssen (und nicht etwa auch $n_1 = 1$ und $n_2 = 0$!). Denn da die äußere Einwirkung nur auf A_1 gerichtet ist, so muß vom Standpunkt der unstetigen Beschreibung aus eine Sprungerregung an A_2 für unmöglich gehalten werden; der Übergang vom Systemzustand $m_1 1$, der in der unstetigen Beschreibung stets als Zustand $n_1 = m_1$, $n_2 = 1$ der isolierten Atome aufgefaßt wird, zum Systemzustand 10 oder 01 kann deshalb nur als Übergang zum Zustand $n_1 = 0$, $n_2 = 1$ der isolierten Atome aufgefaßt werden. Also muß die Summe

$$w'(10, m_1 1) + w'(01, m_1 1),$$

wenn die unstetige Beschreibung richtig sein soll, übereinstimmen mit $w_1(0 m_1)$; und man sieht, daß das wirklich der Fall ist.

Damit ist die behauptete Übereinstimmung der exakten quantenmechanischen und der elementaren unstetigen Beschreibung der Wechselwirkung von A_1, A_2 hinsichtlich der experimentellen Methode A vollständig bewiesen[1]).

Erörterung der Methode B: Als zu messende Größe wählen wir etwa die Energie W_1 von A_1[2]). Wir betrachten nur die Zustände 01, 10; in allen anderen Zuständen erhält man nach den Formeln der obigen Tabelle stets den Energiewert des isolierten A_1, wie nach der unstetigen Beschreibung zu erwarten. Im Zustand 01 bekommt man aus $g = W_1 = \delta_{n_1 m_1} \delta_{n_2 m_2} W_1(n_1)$:

$$g'(01, 01) = W_1(1) \cdot |T(01, 10)|^2 + W_1(0) \cdot |T(01, 01)|^2;$$

oder nach (4) in Worten gemäß der unstetigen Beschreibung: Energie vom Zustand 1 mal Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes plus Energie von 0 mal zugehörige Wahrscheinlichkeit. Ähnlich ergeben sich für die quadratische Schwankung der Energie aus den Matrizenformeln dieselben Ergebnisse wie aus der elementaren Vorstellung der unstetigen Beschreibung[3]).

Die Methode C soll hier jetzt nicht ausführlicher untersucht werden.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Von den Übergängen des Systems $A_1 + A_2$ ist im obigen lediglich der Übergang $10 \rightarrow 01$ nicht näher betrachtet worden. Vom Standpunkt der unstetigen Beschreibung ist er zu kennzeichnen als ein Quantensprung, bei dem sich primär nicht der Zustand von A_1 ändert, sondern die Wahrscheinlichkeit, daß A_1 im Zustand 0 oder 1 ist.

[2]) Diese Energie kann (ähnlich wie ein magnetisches Moment von A_1) im Prinzip ohne Anregung von Quantensprüngen an A_1, etwa durch Wägung, gemessen werden.

[3]) Eine ausführliche Erörterung der „Methode B" findet sich in einer Arbeit von W. Heisenberg, deren Manuskript ich nach Abschluß dieser Note zu sehen bekam.

Der Energieinhalt des elektrischen Teilchens nach den Einsteinschen modifizierten Feldgleichungen.

Von N. R. Sen in Calcutta.

(Eingegangen am 28. September 1926.)

Es wird die Gesamtenergie eines kugelförmigen elektrischen Teilchens unter Beachtung der Grenzbedingungen berechnet. Es zeigt sich, daß die Energie zu $^3/_4$ vom elektromagnetischen und zu $^1/_4$ vom Gravitationsfeld des Teilchens herrührt. Weiter ergibt sich die Integrationskonstante, die gewöhnlich mit der Masse identifiziert ist, als wirklich proportional der Gesamtenergie des Teilchens.

1. Eine befriedigende Lösung des Problems der Materie vom Standpunkt der Relativitätstheorie zu finden, ist schon von verschiedenen Physikern, die von verschiedenen Hypothesen ausgegangen sind, versucht worden. Aber bei keiner Theorie ist ein vollständiger Erfolg erreicht worden, insofern, als keine Theorie die Erscheinung der elektrischen Partikel mit verschiedenen Ladungen, die aber entgegengesetzte Vorzeichen haben, und der Massenanhäufungen nur bei den positiven Teilchen eindeutig erklären kann. Die Theorie von G. Mie[1]) nimmt an, daß die inneren Kräfte in der Partikel von elektrischer Natur sind, während Weyl[2]) sowohl Gravitation als auch Elektromagnetismus annimmt, die aber durch die Weltmetrik zusammenhängen. Nach Einstein[3]) sind die materiellen Teilchen durch die Gravitationskräfte zusammengehalten und stehen die zwei Phänomene Elektromagnetismus und Gravitation innerhalb der Materie in enger Beziehung. Diese letzte Theorie von Einstein, in mancher Hinsicht befriedigend, versagt aber, wenn man damit die Existenz des Elektrons erklären will. Sie führt zu dem Schluß, daß jede kugelsymmetrische Verteilung der Ladung im Gleichgewicht bleiben muß. In der vorliegenden Arbeit werden einige Folgerungen dieser Hypothese, nämlich, daß der Ursprung der bindenden Kraft innerhalb des materiellen Teilchens Gravitation sei, abgeleitet. Es wird hier angenommen, daß eine elektrische Partikel eine Grenzfläche hat, an der die Ladung vollständig aufhört und das Vakuum anfängt. Auf die Bedingungen an dieser Grenzfläche muß geachtet werden.

---

[1]) Ann. d. Phys. **37**, 39, 1912.

[2]) Raum-Zeit-Materie, § 40, 41.

[3]) Berl. Ber. 1919, S. 349. Eine andere Arbeit auf diesem Gebiete unter Zugrundelegung der Einsteinschen Feldgleichungen ist von H. Reissner, ZS. f. Phys. **31**, 844, 1925.

2. Nach Einstein[1]) wird die Weltmetrik durch die Gleichungen

$$R_{ik} - \tfrac{1}{4} g_{ik} R = -\varkappa S_{ik} \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4) \tag{1}$$

bestimmt, wo R_{ik} den Feldtensor und S_{ik} den elektromagnetischen Energietensor bedeutet. Verjüngt man diese Gleichung, so entsteht eine Identität. Dazu kommen die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x^k} + \frac{\partial F_{kl}}{\partial x^i} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^k} (\sqrt{-g}\, F^{ik}) = P^i, \tag{3}$$

die auch für die Partikel gelten. Die Tensoren S_{ik} und F_{ik} hängen durch die folgende Gleichung

$$S_k^i = F^{i\alpha} F_{k\alpha} - \tfrac{1}{4} \delta_k^i F^{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \tag{4}$$

zusammen. Der Energieimpulstensor T_{ik} für die Materie ist mit dem Tensor S_{ik} durch die Gleichung

$$T_{ik} = S_{ik} + \frac{1}{4\varkappa} (R + 4\lambda) g_{ik} \tag{5}$$

verbunden. Hier bedeutet -4λ die konstante Krümmung des Raumes außerhalb der Materie. Durch Divergenzbildung der Gleichung (1) hat man

$$F_{ik} P^k - \frac{1}{4\varkappa} \frac{\partial R}{\partial x^i} = 0.$$

Die Coulombschen Kräfte werden durch eine Kraft, die proportional dem Gradienten der Krümmung ist, im Gleichgewicht gehalten. Wir wollen nun eine kugelsymmetrische Lösung dieser Gleichungen untersuchen.

3. Es sei das Linienelement gegeben durch die Formel

$$ds^2 = g_4 c^2 dt^2 - g_1 dr^2 - r^2 d\vartheta^2 - r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2,$$

g_1 und g_4 sind Funktionen von r. Die von Null verschiedenen Krümmungskomponenten sind:

$$R_{11} = \frac{g_4''}{2g_4} - \frac{g_4'^2}{4g_4^2} - \frac{g_1' g_4'}{4 g_1 g_4} - \frac{g_1'}{r g_1},$$

$$R_{22} = \frac{r g_4'}{2 g_1 g_4} - \frac{r g_1'}{2 g_1^2} + \frac{1}{g_1} - 1,$$

$$R_{33} = R_{22} \sin^2\vartheta,$$

$$R_{44} = -\frac{g_4''}{2 g_1} + \frac{g_4'^2}{4 g_1 g_4} + \frac{g_1' g_4'}{4 g_1^2} - \frac{g_4'}{r g_1}$$

[1]) A. Einstein, l. c.

und

$$R = -\frac{g_4''}{g_1 g_4} + \frac{g_4'^2}{2 g_1 g_4'^2} + \frac{g_1' g_4'}{2 g_1^2 g_4} + \frac{2 g_1'}{r g_1^2} - \frac{2 g_4'}{r g_1 g_4} - \frac{2}{r^2 g_1} + \frac{2}{r^2}. \quad (6)$$

g_4' bedeutet dabei $\frac{d g_4}{d r}$ usw. $k(k_1, k_2, k_3, k_4)$ ist das Vierpotential, das den Tensor F_{mn} wie folgt bestimmt:

$$F_{mn} = \frac{\partial k_n}{\partial x^m} - \frac{\partial k_m}{\partial x^n}.$$

In unserem Falle ist $k_1 = k_2 = k_3 = 0$, $k_4 \neq 0$. Die Gleichungen (2) geben

$$\frac{d}{d r}\left(r^2 \frac{k_4'}{\sqrt{g_1 g_4}}\right) = -\sqrt{g_1 g_4}\, r^2 P. \quad (7)$$

Der elektromagnetische Energietensor hat die Komponenten

$$S_{11} = -S_{44} = -\frac{1}{2}\frac{k_4'^2}{g_4}, \quad S_{22} = \frac{1}{2}\frac{r^2 k_4'^2}{g_1 g_4}, \quad S_{33} = S_{22} \cdot \sin^2 \vartheta.$$

Substituiert man nun diese Werte in (1), so hat man drei nicht-triviale Gleichungen, von denen aber nur zwei unabhängig sind. Diese geben nämlich

$$g_1 g_4 = \text{Const} = \alpha^2 \quad (8)$$

und

$$\frac{d^2 g_4}{d r^2} - \frac{2}{r^2} g_4 = 2 \varkappa k_4'^2 - \frac{2 \alpha^2}{r^2}. \quad (9)$$

In (7), (8) und (9) haben wir nur drei Gleichungen für vier Größen, also eine Gleichung zu wenig. Es muß jede kugelsymmetrische Verteilung der Ladung im Gleichgewicht bleiben.

4. Nun nehmen wir an, die elektrische Partikel habe den bestimmten Radius a und die Ladung sei wie eine Raumdichte verteilt; P in der Gleichung (1) bedeutet diese Raumdichte. Verstehen wir unter ϱ die natürlich gemessene Raumdichte, so ist

$$P = \sqrt{g^{44}}\, \varrho$$

zu setzen. Hier sehen wir von dem Umstand ab, daß innerhalb einer solchen Partikel keine Messungsoperation durchführbar ist. Außerhalb der Partikel können wir annehmen, daß das bekannte Gravitationsfeld des Elektrons herrscht [1]):

$$d s^2 = \left(1 - \frac{m}{r} + \frac{1}{3}\lambda r^2 + \frac{\varkappa}{32 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{r^2}\right) c^2 d t^2 - \frac{d r^2}{1 - \frac{m}{r} + \frac{1}{3}\lambda r^2 + \frac{\varkappa}{32 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{r^2}} - r^2 d \vartheta^2 - r^2 \sin^2 \vartheta\, d \varphi^2.$$

[1]) M. v. Laue, Relativitätsprinzip **2**, 237, 1923.

Der Maßtensor an der Oberfläche $r = a$ muß stetig sein. Dies bestimmt sofort den Wert der Konstante α^2. Sie ist wie im Außenraum gleich 1. Durch Integration der Gleichung (7) hat man

$$k_4' = \frac{\beta}{r^2} - \frac{1}{r^2}\int r^2 P\, dr,$$

β sei eine Integrationskonstante. Wir setzen $\beta = 0$, weil dieser Term im Nullpunkt unendlich groß wird, und führen weiter eine Funktion $\varphi(r)$ durch die Gleichung

$$k_4' = -\frac{1}{r^2}\int r^2 P\, dr = -\frac{1}{r}\sqrt{\varphi'(r)} \tag{10}$$

ein. Später werden wir sehen, daß $\varphi(r)$ tatsächlich eine physikalische Bedeutung zukommt.

Ist nun $e(r)$ die Gesamtladung innerhalb einer Schale vom Radius r, so ist

$$\begin{aligned} e(r) &= \int_0^r \iiint \varrho \sqrt{g^{44}}\, r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi, \\ &= 4\pi \int_0^r r^2 P\, dr, \\ &= 4\pi\left[r\sqrt{\varphi'(r)} - f_0\right], \end{aligned}$$

wobei unter f_0 $\lim\limits_{r\to 0} r\sqrt{\varphi'(r)}$ zu verstehen ist.

Deshalb ist

$$e = e(a) = 4\pi\left[a\sqrt{\varphi'(a)} - f_0\right].$$

Wir nehmen an, daß $(k_4')_{r=0} = 0$ ist, d. h. es soll das elektrische Feld im Mittelpunkt verschwinden. Dies führt zu der Bedingung $f_0 = 0$. Damit schließen wir auch eine Singularität im Mittelpunkt aus. Daher ergibt sich

$$\varphi'(r) = \frac{e^2(r)}{16\pi^2 r^2} \tag{11}$$

und

$$\varphi'(a) = \frac{e^2}{16\pi^2 a^2}. \tag{12}$$

Die Gleichung (9) können wir nach Substitution von (10) integrieren. Dies gibt

$$g_4 = 1 + \frac{A}{r} + Br^2 + 2\varkappa r^2 \int \frac{\varphi(r)}{r^4}\, dr. \tag{13}$$

Wir setzen wieder $A = 0$, um den unendlich großen Wert im Nullpunkt zu vermeiden. g_4 muß weiter an der Oberfläche $r = a$ stetig sein. Daher hat man

$$B a^3 + 2 \varkappa a^3 \int^a \frac{\varphi(r)}{r^4} dr = -\frac{m}{a} + \frac{1}{3} \lambda a^2 + \frac{\varkappa}{32 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{a^2}. \quad (14)$$

Integriert man die Gleichung (9) zwischen zwei benachbarten Flächen, die zwischen sich eine Ladung enthalten und eine dünne Schicht bilden, so hat man nach dem Limesverfahren

$$\left[\left(\frac{d g_4}{d r}\right)_{a+\varepsilon} - \left(\frac{d g_4}{d r}\right)_{a-\varepsilon}\right]_{\varepsilon=0} = 0,$$

d. h. es ist $\frac{d g_4}{d r}$ stetig an der Grenzfläche. Dies gibt die folgende Gleichung:

$$B a + \varkappa \frac{\varphi(a)}{a^2} + 2 \varkappa a \int^a \frac{\varphi(r)}{r^4} dr = \frac{m}{2 a^2} + \frac{1}{3} \lambda a - \frac{\varkappa}{32 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{a^3}, \quad (14')$$

m und B werden durch (14) und (14') bestimmt. Man hat in der Tat

$$m = \frac{\varkappa}{24 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{a} + \frac{2 \varkappa}{3} \varphi(a), \quad (15)$$

$$B = \frac{1}{3} \lambda - \frac{\varkappa}{96 \pi^2} \cdot \frac{e^2}{a^4} - \frac{2 \varkappa}{3} \frac{\varphi(a)}{a^3} - 2 \varkappa \int^a \frac{\varphi(r)}{r^4} dr. \quad (16)$$

Wir können nun den Krümmungskalar R berechnen. Es ergibt sich

$$R = -g_4'' - \frac{4 g_4'}{r} - \frac{2 g_4}{r^2} + \frac{2}{r^2},$$

$$= -12 B - 2 \varkappa \left\{\frac{4}{r^3} \varphi(r) + \frac{\varphi'(r)}{r^2} + 12 \int \frac{\varphi(r)}{r^4} dr\right\},$$

$$= -4 \lambda + \frac{\varkappa}{8 \pi^2}\left(\frac{e^2}{a^4} - \frac{e^2(r)}{r^4}\right) - 8 \varkappa \left(\frac{\varphi(r)}{r^3} - \frac{\varphi(a)}{a^3}\right) - 24 \varkappa \int_a^r \frac{\varphi(r)}{r^4} dr \quad (17)$$

nach Substitution von (13) und (16). Aus (17) folgt sofort

$$(R + 4 \lambda)_{r=a} = 0. \quad (17')$$

Nun berechnen wir den Energieimpulstensor T_{ik} innerhalb des Teilchens. Es sind nur vier gemischte Komponenten von Null verschieden:

$$T_i^i = S_i^i + \frac{1}{4 \varkappa}(R + 4 \lambda) \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$
$$= S_i^i + \Sigma_i^i$$

worin

$$\Sigma_i^i = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{e^2}{a^4} - \frac{e^2(r)}{r^4}\right) - 2\left(\frac{\varphi(r)}{r^3} - \frac{\varphi(a)}{a^3}\right) - 6\int_a^r \frac{\varphi(r)}{r^4}\cdot dr \qquad (18)$$

ist. Diesem Teil des Energietensors, der durch die Gravitation hervorgerufen ist, können wir den elektromagnetischen Teil S_i^i entgegensetzen. Er ist auch verantwortlich für die Erzeugung der Kräfte, die gegen die Coulombschen Kräfte wirken und das Teilchen im Gleichgewicht halten. Weiter sind diese Kräfte einem hydrostatischen Druck ähnlich, der an der Oberfläche $r = a$ verschwindet. Dies kann man auch von vornherein einsehen. Denn g_4 und g_4' sind an der Oberfläche stetig, und aus (9) leuchtet es ein, daß g_4'' auch dort stetig ist, weil k_4' stetig angenommen werden kann. Der Krümmungskalar R, der aus diesen besteht, muß deshalb auch an der Oberfläche stetig nach innen variieren, was mit der Gleichung (17′) gleichbedeutend ist. Die Stetigkeit von g_4'' gibt außer (14) und (14′) keine neue unabhängige Bedingung, wie man leicht nachprüfen kann.

5. Wir wollen nun die Energie des elektrischen Teilchens berechnen. Die Funktion $\varphi'(r)$ bestimmt die Gesamtladung in einer Kugel vom Radius r. Man kann auch $\varphi(r)$ eine ähnliche Interpretation geben. In unserem Falle haben wir

$$S_4^4 = S_1^1 = \frac{\varphi'(r)}{2\pi r^2}.$$

Die natürlich gemessene Energiedichte in einem Punkte ist $\frac{1}{\sqrt{g^{44}}}\cdot S_4^4$. Die gesamte elektrische Energie in einer Kugel vom Radius r ist

$$2\pi\int_0^r \varphi'(r)\,dr = 2\pi[\varphi(r) - \varphi(0)].$$

Wir schließen jede Singularität im Nullpunkt aus und setzen $\varphi(0) = 0$. $2\pi\varphi(r)$ mißt die ganze Maxwellsche Energie in der Kugel vom Radius r. Nun ist die gesamte elektrische Energie außerhalb des Teilchens, wie man leicht berechnet, gleich $\frac{e^2}{8\pi a}$. Bezeichnen wir die gesamte Maxwellsche Energie mit E_M, so ist

$$E_M = \frac{e^2}{8\pi a} + 2\pi\varphi(a). \qquad (19)$$

Die Gravitationsenergie des Teilchens ist

$$E_G = 4\pi\int_0^a r^2\,\Sigma_4^4\,dr. \qquad (20)$$

Wir müssen nun einen Ansatz für $\varphi(r)$ machen. Wir nehmen an, daß $\varphi(r)$ in einer endlichen oder unendlichen Reihe nach r entwickelbar ist, und setzen

$$\varphi(r) = \sum_n \alpha_n r^n.$$

Die Substitution von (18) in (20) und die nachfolgende Integration gibt

$$E_G = \frac{e^2}{24\pi a} + \frac{2\pi}{3}\varphi(a). \tag{21}$$

Aus (19) und (21) folgt

$$E_M : E_G = 3 : 1.$$

Die Energie des Teilchens rührt zu $\frac{3}{4}$ vom elektrischen, zu $\frac{1}{4}$ vom Gravitationsfeld her. Man erinnert sich bei dieser Gelegenheit an dieselbe Energieverteilung im Lorentzschen Elektron[1]) und auch in der Einsteinschen räumlich geschlossenen Welt[2]). Vergleicht man die Gleichung (15) mit (19) und (21), so erhält man

$$\frac{m\pi}{\varkappa} = E_G = \tfrac{1}{3} E_M. \tag{22}$$

Die Integrationskonstante m ist mit der Masse der Partikel identifiziert. Gleichung (22) bestätigt dies und zeigt, daß m der Gesamtenergie des Teilchens proportional ist und $\frac{m}{\varkappa c^2}$ tatsächlich die Dimension der Masse hat. Das erste Glied in (15), mit dem Faktor $\frac{1}{\varkappa c^2}$ multipliziert, ist von der Größenordnung $\frac{e^2}{a c^2}$, was mit der Größenordnung der elektromagnetischen Masse des Lorentzschen Elektrons übereinstimmt. Das zweite Glied, das proportional $\varphi(a)$ ist, rührt von der elektrischen Energie innerhalb der Partikel her. Setzen wir nun

$$\mu = \frac{4\pi m}{\varkappa c^2} \quad \text{und} \quad E = E_M + E_G,$$

so ist

$$E = \mu c^2.$$

Wenn wir für einen Augenblick diese Betrachtung auf das Elektron ausdehnen, so sehen wir ein, daß die Konstante

$$\mu = \frac{e^2}{6\pi a c^2} + \frac{8\pi}{3c^2}\varphi(a) \tag{23}$$

---

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, S. 186.
[2]) A. Einstein, l. c.

die Masse des Elektrons darstellt. Das erste Glied davon stimmt mit der elektromagnetischen Masse des Lorentzschen Elektrons überein. Ein Blick auf die Gleichungen (19) und (21) zeigt weiter, daß $\frac{3}{4}$ dieses Betrages von dem äußeren elektrischen Felde und $\frac{1}{4}$ vom Gravitationsfeld innerhalb des Elektrons herrühren. Diese sind auch, wie oben gesagt, die bezüglichen Beiträge bei dem Lorentz-Poincaréschen Elektron. Das zweite Glied enthält $\varphi(a)$ und entspricht zu $\frac{4}{3}$ der elektrischen Energie innerhalb des Elektrons. Dieses stellt in der Tat den Überschuß über die elektromagnetische Masse des Lorentzschen Elektrons in der vorliegenden Theorie dar. Aber die Theorie gibt keine weitere Auskunft über die Funktion $\varphi(a)$. Das hängt in Wirklichkeit mit dem Umstand zusammen, daß jede kugelsymmetrische Verteilung der Ladung im Gleichgewicht bleiben muß. Die Bestimmung von $\varphi(a)$ ist nicht ohne eine weitere Annahme möglich. In betreff dieses Überschusses kann man sich hier daran erinnern, daß die Lorentzsche Theorie wirklich eine untere Grenze für die elektromagnetische Masse nach der Ungleichung

$$\mu \geqslant \frac{e^2}{6\pi a c^2}$$

festsetzt. Experimentell bestätigt ist die Variation der Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit, was nach der Relativitätstheorie für jede Masse gilt.

Schließlich eine Bemerkung über den Tensor Σ_i^k: Gleichung (18) hat nach sukzessiven partiellen Integrationen die interessante Gestalt

$$\Sigma_i^k = \frac{1}{4\pi} \int_r^a \frac{e(r) P(r)}{r^2} dr.$$

Als explizite Funktion von r hängt dieser Tensor, d. h. der von Gravitationskräften herrührende Druck und die Energiedichte, in einem Punkte nur von den Werten von $e(r)$ und $P(r)$ zwischen den Schalen $r = r$ und $r = a$ ab.

Calcutta, University College of Science.

Über zwei Probleme bei der Auslöschung der Jodfluoreszenz[1]).

Von **Gottfried Ramsauer** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1926.)

I. Es wurde die Empfindlichkeit der durch grünes und gelbes Licht erregten Jodfluoreszenz gegen Stöße von Fremdgasmolekülen mit einem Polarisationsphotometer verglichen. Dieselbe ergab sich innerhalb der Beobachtungsfehler als die gleiche für beide Anregungen. Dasselbe wurde wiederholt für die Anregung durch eine Cadmium-Natriumlegierung bei spektraler Zerlegung und Photometrierung durch ein Kochsches Photometer. Das Ergebnis ist nicht eindeutig, weil die Übergangswahrscheinlichkeiten für die angeregten Jodmoleküle bei Zusatz von Fremdgasen nicht als gleichbleibend angenommen werden können. — II. Es wurde die Auslöschung der Serienglieder innerhalb der Serien verglichen, und zwar bei den Anregungen durch Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Natrium. Das Ergebnis läßt vermuten, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten angeregter Jodmoleküle bei Gegenwart von Molekülen eines Fremdgases ändern.

Strahlt man in einen mit Jodgas gefüllten Glaskolben monochromatisches Licht ein, so erhält man unter gewissen Bedingungen Fluoreszenz. Bei spektraler Zerlegung des Fluoreszenzlichtes erweist sich dasselbe aus einer Reihe fast äquidistanter Linien zusammengesetzt. Die Deutung dieser Erscheinung hat Lenz[2]) gegeben. Bei starker Auflösung zeigt sich, daß die Serienglieder aus Dubletts bestehen. Nach Lenz wird durch Absorption einer Linie das Jodmolekül von einem ganz bestimmten (m, p, n)-Zustand (m Rotation, p Schwingung, n Elek'ronenbahn) in einen angeregten (m', p', n')-Zustand gebracht. Es findet also unter den Molekülen des Joddampfes, die alle möglichen Rotations- und Schwingungszustände besitzen können, eine doppelte Auslese statt. Bei der auf die Absorption folgenden Emission erklärt sich zwanglos das Auftreten der äquidistanten Linien, da p' in alle möglichen Werte übergehen kann, und ebenso der Dubletts, in dem m' nach dem Auswahlprinzip nur die Werte $m' + 1$ und $m' - 1$ annehmen kann.

Bei Zusatz eines Fremdgases zu dem Joddampf kann die Wirkung auf die Fluoreszenz zweierlei Art sein, und zwar gestattet die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Fremdgasen, die Gase in zwei Gruppen zu teilen.

Gewisse Gase überführen beim Zusammenstoß die angeregten Jodmoleküle in benachbarte, im allgemeinen niedrigere Kernschwingungs-

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

und Rotationszustände. Der kleine dem Jod entnommene Energieüberschuß geht in Energie der Wärmebewegung über. Von diesem neuen Zustand aus sendet das Jodmolekül beim Elektronenrücksprung eine andere als die früher beobachtete Resonanzserie aus. Durch die vielen Möglichkeiten der Überführung bei den Stößen ist statt der einzelnen Bandkanten, die wir in dem Fluoreszenzlicht der ungestört strahlenden Jodmoleküle bei monochromatischer Anregung wahrnehmen, das Auftreten eines ganzen Bandensystems bedingt. Mit dieser Erscheinung geht eine Intensitätsverschiebung einher. Die Intensität der Bandkanten ist bestimmt durch die Zahl der Moleküle, die die betreffende Wellenlänge aussenden. Finden nun Stöße statt mit Gasen dieser ersten Gruppe, so verarmt das fluoreszierende Jodgas an höher angeregten Molekülen, die für das Aussenden der kurzwelligen Glieder der Resonanzserie noch in Frage kommen. Dagegen findet eine Anreicherung solcher Moleküle statt, die noch langwelligeres Licht auszusenden vermögen. Die Fluoreszenzfarbe schlägt daher ins Rötliche um. Die Edelgase (und auch Wasserstoff und zum Teil Stickstoff) wirken in der hier beschriebenen Weise [1]).

Die andere Gruppe bilden die Gase, die bei einem Zusammenstoß mit einem angeregten Jodmolekül demselben alle Anregungsenergie entziehen. Es emittieren dann nur noch die Jodmoleküle, die sich außerhalb der Wirkungssphäre eines Moleküls dieser Gruppe befinden. Mit wachsendem Drucke des Fremdgases nimmt die Zahl der emittierenden Jodmoleküle ständig ab. Die Resonanzserie mit ihrer Zahl bestimmter Linien bleibt, von der immer schwächer werdenden Intensität dieser Linien abgesehen, ungeändert. Es bildet sich also kein Bandensystem aus. Das gilt allerdings nicht ganz streng, denn bei hinreichend langer Belichtung ist auch bei Zusatz von Gasen dieser Gruppe sehr schwach das Auftreten von Banden zwischen den Resonanzlinien wahrzunehmen. Diese Banden sind von solchen Jodmolekülen emittiert, die in die Nähe der Wirkungssphäre eines Fremdgasmoleküls gekommen sind, so daß ein Teil der Energie übertragen werden konnte. Doch war die Entfernung zwischen dem Jod- und dem Fremdgasmolekül so groß, daß die Einwirkung des fremden Moleküls zur Vernichtung der ganzen Anregungsenergie nicht gereicht hat. Die elektronegativen Gase bilden diese zweite Gruppe [2]).

Die Wirkungsweise der elektronegativen Gase auf die Fluoreszenz von Jod ist in dieser Untersuchung benutzt worden, um erstens die Emp-

[1]) R. W. Wood und J. Franck, Phys. ZS. **12**, 81, 1911.
[2]) J. Franck und R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**. 78. 84. 1911

findlichkeit verschiedener Resonanzserien gegen Stöße miteinander zu vergleichen und zweitens den Grad der Schwächung der Glieder innerhalb einer Serie festzustellen.

I. Eine Untersuchung von Dymond[1]) hat ergeben, daß man bei Bestrahlung von Joddampf mit Licht, welches vom Jod absorbiert wird und langwelliger ist als die Bandenkonvergenzstelle des Jodmoleküls, Fluoreszenz erhält, daß dieselbe aber erlischt, sobald das eingestrahlte Licht kurzwelliger ist, als das der Konvergenzstelle entsprechende. Diese Tatsache bildete eine Stütze für die Vorstellung[2]) [3]) [4]), daß bei der Bandenkonvergenzstelle die Schwingungsenergie der beiden Jodatome gerade den zur Trennung erforderlichen Betrag erreicht hat. Ein anschauliches Bild der Wirkung des von Jod absorbierten Lichtes auf die Jodmoleküle ergibt sich durch folgende Überlegung[3]) [5]). Die elektromagnetische Strahlung greift zunächst am Elektronensystem an, das in einen neuen Zustand übergeht. Die Elektronenanregung ist aber verknüpft mit einer Abnahme der Bindung, wie man aus der Abschattierung der Banden erkennt. Ein Maß für diese Abnahme gibt die Verkleinerung eines Schwingungsquants im Anfangs- und im Endzustand[6]). Ein Schwingungsquant im Normalzustand ist bei Jod ungefähr doppelt so groß wie im angeregten. Die Auflockerung der Bindung ist also sehr groß. Im Falle der Abnahme der Stärke der Bindung geht mit dem Elektronensprung eine Übertragung von Schwingungsenergie einher. Wir können bei Jod also sagen, daß bei der Einstrahlung von Licht, welches von Jod absorbiert wird, mit dem Elektronensprung eine starke Übertragung von Schwingungsenergie stattfindet, die schließlich dazu führen kann, daß die Jodatome mit kinetischer Energie auseinanderfliegen.

Dymond[7]) hat neben den schon bekannten[8]), durch die Quecksilberlinien $\lambda = 5461$ und $\lambda = 5769$ angeregten Resonanzlinienzügen drei neue durch die Cadmiumlinien $\lambda = 5086$, die Kupferlinie $\lambda = 5218$ und die gelbe Natriumlinie $\lambda = 5893$ hervorgerufene gefunden[9]).

---

[1]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.
[2]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 1925.
[3]) K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **35**, 490, 1926.
[4]) H. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926.
[5]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.
[6]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[7]) E. G. Dymond, l. c.
[8]) R. W. Wood, Phil. Mag. **25**, 253, 1918.
[9]) Dymond hat die relativen Intensitäten der Resonanzlinien bei allen Serien gemessen. Er findet bei der durch Cadmium angeregten regelmäßige starke Schwankungen zwischen den Intensitäten benachbarter Linien, die bei Kupfer-

Strahlt man nun Licht der Cadmiumlinie $\lambda = 5086$, das 91 Å.-E. von der Konvergenzstelle des Jodmoleküls ($\lambda = 4995$)[1]) entfernt ist, in Joddampf ein, so haben wir nur einen angeregten Zustand zu erwarten. Denn bei der Wellenlänge der Cadmiumlinie ist im Absorptionsspektrum des Jods nur eine Serie vorhanden, und zwar die vom nichtschwingenden Zustand ausgehende. Bei Natriumanregung ($\lambda = 5893$) sind die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Die Natriumlinie ist 807 Å.-E. von der Cadmiumlinie entfernt. Hier überdecken sich im Absorptionsspektrum mehrere Serien; wir haben bei der Absorption der Natriumlinie auch die höheren Schwingungszustände des unangeregten Jodmoleküls zu berücksichtigen. Weil aber der nullte Kernschwingungszustand bei kaltem Joddampf der wahrscheinlichste ist, und der vom nullten um etwa 807 Å.-E. abstehende Kernschwingungszustand keine merkliche Wahrscheinlichkeit mehr besitzt, so dürfen wir annehmen, daß durch Absorption der Natriumlinie dem Jodmolekül im Mittel weniger Schwingungsenergie übertragen wird, als durch Absorption der Cadmiumlinie. Der mittlere Kernabstand der angeregten Jodmoleküle wird im letzten Falle größer sein, als er bei der Mehrzahl der durch die gelbe Natriumlinie erregten Moleküle ist. Man könnte nun vermuten, daß sich dieser Unterschied in einer verschiedenen Wirkungssphäre kundgibt. Das sollte hier durch Untersuchung der Auslöschung bei Zusatz von elektronegativen Gasen festgestellt werden. Dabei muß man bedenken, daß neben der Wirkungssphäre auch die Leuchtdauer in die Rechnung eingeht. Die Leuchtdauer wird nach der klassischen Theorie für eine kurzwellige Emission kürzer sein als für langwelligere. Dieser Effekt würde also dem gesuchten gerade

anregung auch vorhanden, aber schwächer sind. Bei Quecksilberanregung ist die Intensitätsverteilung unregelmäßig, der Intensitätswechsel ist nur noch angedeutet. Endlich zeigt die durch Natrium angeregte Resonanzserie einen gleichmäßigen Abfall der Intensität ihrer Glieder nach langen Wellen. Eine Theorie von Lenz (ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924) gibt den Charakter des Intensitätsverlaufes wieder. Lenz hat die Übergangswahrscheinlichkeiten auf Grund des Korrespondenzprinzips an einem klassischen Ersatzmodell, das den Vorgang nach Vornahme gewisser Idealisierungen wiedergibt als die Schwingung eines harmonischen Oscillators, dessen Bindung periodisch durch die gleichfalls harmonische Bewegung der Kerne gestört wird. Bei starker Wechselwirkung treten starke Intensitätsschwankungen auf. Es ist Lenz gelungen, den Intensitätsverlauf der durch Wood beobachteten Resonanzserie als diesen Sonderfall seiner Rechnung zu erhalten. Unter diesen Fall gehört auch die von Dymond beobachtete alternierende Intensitätsverteilung und ebenso, wie die große Zahl ihrer Glieder erkennen läßt, die durch Natrium erregte Resonanzserie. Inwieweit es möglich sein wird, durch die von Lenz vorgeschlagene Verfeinerung der Rechnung den tatsächlichen Verhältnissen auch quantitativ gerecht zu werden, läßt sich nicht übersehen.

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

entgegenwirken. Würde man die oben vermutete Verschiedenheit des Wirkungsquerschnitts nur bei einem Drucke des Fremdgases suchen, so bestände die Möglichkeit, daß sich gerade bei diesem Drucke die Wirkungen kompensieren. Es sind infolgedessen immer verschiedene Drucke für das Fremdgas gewählt worden.

Von zwei gleichen evakuierten, mit Jodgas gefüllten Glaskolben wurde dem einen etwas Luft zugesetzt. In beiden wurde durch weißes Licht einer Bogenlampe gleichzeitig Fluoreszenz erregt. Die Anordnung war wie in Fig. 1. Vor der Lichtquelle befand sich ein großer Kondensor, der das Licht auf zwei gleiche abbildende Linsen konzentrierte. Jede dieser Linsen warf das Licht in eins der Jodgefäße zusammen. Vor die eine Linse, und zwar die, die das Jodgefäß mit dem Luftzusatz bestrahlte, wurden Filter gesetzt, und zwar ein Grün- und ein Gelbfilter nacheinander. Durch ein Polarisationsphotometer wurde die Intensität jedesmal mit der Intensität des ungeschwächten Fluoreszenzlichtes verglichen. Es ergab sich, daß die Auslöschung für beide Anregungen innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe war.

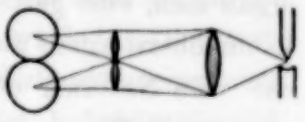


Fig. 1.

Dann wurde das gleiche Problem der Empfindlichkeit der verschiedenen Resonanzserien gegen Stöße mit einer objektiven Methode untersucht.

Als Jodgefäß diente eine Glaskugel von 10,5 cm Durchmesser, in der sich als Bodenkörper hineindestilliertes Jod befand. Es wurde die Intensität des Resonanzlichtes bei Zusatz von Sauerstoff aus einer Druckbombe verglichen mit der des von Fremdgas völlig befreiten Joddampfes. Die Glaskugel befand sich dauernd auf Zimmertemperatur.

Da zwei verschiedene Resonanzlinienzüge verglichen werden sollten, wurde als Lichtquelle eine Bogenlampe benutzt, deren Anode von einer Cadmium-Natriumlegierung gebildet wurde, die in einem elektrischen Ofen hergestellt war. Die Legierung lag dabei auf einem Kupferteller. Als Kathode diente eine gewöhnliche Elektrode aus Retortenkohle. Die Fluoreszenz wurde mit einem Spektrographen kleiner Dispersion und großer Lichtstärke mit panchromatischen Agfaplatten photographiert. Da die beiden zu vergleichenden Resonanzlinienzüge gleichzeitig angeregt wurden, waren die Intensitätsmessungen frei von Fehlern, die bei getrennter Belichtung durch die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle entstehen.

Zur Auswertung der Schwärzung wurden auf jeder Platte mit weißem Lichte Vergleichsspektren aufgenommen. Für diese Vergleichs-

aufnahmen wurden die gleichen Belichtungszeiten gewählt, wie für die Resonanzaufnahmen. Die Schwächung des weißen Lichtes erfolgte durch Siebblenden, die direkt hinter der abbildenden Linse angebracht wurden. Diese sind mittels Thermosäule geeicht worden.

Die Photometrierung der Aufnahmen hat freundlicherweise Herr Dr. v. Hippel im Institut der Jenaer Universität mit dem dortigen nach dem Kochschen Prinzip gebauten Registrierphotometer besorgt[1]).

Die Messung bestand in einem Vergleich der Intensitäten der sich entsprechenden Linien beider Serien mit und ohne Sauerstoffzusatz. Es ergab sich, von geringen Abweichungen, die die Beobachtungsfehler wohl kaum übersteigen, abgesehen, eine kleine Andeutung dafür, daß die Linien der vom Natrium erregten Serie in etwas geringerem Maße geschwächt werden, als die entsprechenden Linien der durch Cadmium erregten Serie.

Wir werden die mit dieser Methode gewonnenen Messungen unten auch noch in einem anderen Zusammenhang bringen. Will man aus diesen Spektrogrammen einen Schluß auf die Wirkungssphäre des Jodmoleküls in den verschiedenen angeregten Zuständen ziehen, so muß man das Verhältnis der natürlichen Leuchtdauer der Anregungszustände kennen und ferner die Voraussetzung machen, daß die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten unter Lichtemission sich auch beim Vorhandensein von Fremdgas nicht ändern. Letztere Voraussetzung ist aber, wie sich nachher erweisen wird, nicht streng erfüllt. Der Methode kommt daher bei unserer jetzigen Kenntnis nur eine beschränkte Beweiskraft zu.

Falls der Unterschied reell ist, kann er durch die verschiedenen natürlichen Lebensdauern erklärt werden.

Es mag schließlich noch erwähnt werden, daß es gelungen ist, Jodfluoreszenz mit der Bleilinie $\lambda = 5006$ anzuregen. Diese Linie ist also nur 11 Å.-E. von der Konvergenzstelle des Jodbandenspektrums entfernt. Bei der ganzen Fragestellung ist für den Vergleich der Auslöschung der mit dieser Bleilinie erregten Serie mit der durch Natrium erregten die Nähe der Konvergenzstelle bei der einen Anregung und die relativ große Entfernung bei der anderen natürlich außerordentlich günstig. Leider erwies sich die Intensität der Bleilinie 5006 als zu schwach, um noch eine Auslöschung des von ihr angeregten Fluoreszenzlichtes zu gestatten. Die Untersuchung hat also ergeben, daß ein Unterschied für die verschieden stark schwingenden Jodmoleküle aus einer verschiedenen Aus-

---

[1]) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. v. Hippel meinen herzlichsten Dank aussprechen.

löschung der Fluoreszenzen bei Zusatz von Fremdgasen sich nicht ableiten läßt, da die Auslöschung innerhalb der Beobachtungsfehler die gleiche ist.

Es läßt sich leicht übersehen, wie groß die Änderungen des Wirkungsradius sein müßten, damit man sie unter den obigen Voraussetzungen hätte nachweisen können. Gehen wir von der Voraussetzung aus, daß wir den Quotienten $\frac{\text{ungeschwächte Intensität}}{\text{geschwächte Intensität}}$, den wir als Maß für die Auslöschung ansehen, mit einer Genauigkeit von 10 Proz. mit dem Polarisationsphotometer messen können. Eine Zunahme dieses Quotienten, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt, entsteht, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Stöße um etwa 10 Proz. wächst. Dem entspricht eine Vergrößerung des Durchmessers des Wirkungsquerschnitts um etwa 5 Proz. Würde also der Wirkungsradius des Jodmoleküls sich bei Bestrahlung mit grünem Lichte um 5 Proz. vergrößern, gegen die Größe, die der Radius im Mittel bei Erregung mit gelbem Lichte hat, so würden wir einen Unterschied für die oben definierte Auslöschung finden müssen. Da jedoch in einer Reihe von Arbeiten [1] [2] [3] [4] [5] [6] sich gezeigt hat, daß für die Wirkungssphäre optisch sich auswirkender Stöße mehr Resonanzerscheinungen zwischen den beiden Stoßpartnern eine Rolle spielen als etwa die gaskinetischen Dimensionen, so hat es wohl vorläufig wenig Wert, sich über die Art des hier eingenhenden Wirkungsquerschnitts bestimmte Vorstellungen zu bilden [7].

II. Das zweite Problem betrifft das Verhältnis der Auslöschung der einzelnen Serienglieder innerhalb der Serie relativ zueinander.

Um die Aussagen der Quantenstatistik auf diesen Fall anwenden zu können, müssen wir bedenken, daß alle Glieder einer Resonanzserie von Molekülen ausgesandt werden, die sich in einem einzigen Anfangszustand befinden. Da von diesem Zustand aus eine ganze Zahl Übergangsmöglichkeiten in untere Zustände bestehen, so ist die mittlere Lebensdauer umgekehrt proportional der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten A_m^n aller vom angeregten Zustand aus möglichen Übergänge:

$$A_n = \sum_m A_m^n.$$

---

[1] O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
[2] H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[3] W. Schütz, ebenda **35**, 260, 1925.
[4] J. Franck, Naturw. **14**, 211, 1926.
[5] L. Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926.
[6] G. L. Datta, ebenda **37**, 625, 1926.
[7] J. Franck, Naturw., l. c.

Die Intensitäten der den Übergängen entsprechenden Linien sind gegeben durch

$$J_m^n = N_0 A_m^n h\nu_m^n e^{-A_n \cdot t}.$$

N_0 ist die Zahl der zur Zeit $t = 0$ (Anfang der Emission) im angeregten Zustand befindlichen Moleküle.

Würden wir z. B. das Abklingen des Leuchtens des angeregten Jodmoleküls in einem Wienschen Kanalstrahl beobachten, so verlangt die Quantenstatistik, daß die Intensitäten der emittierten Frequenzen an allen Stellen des Kanalstrahls im gleichen Verhältnis stehen.

Die Auslöschung der Resonanzserie durch Hinzusetzung eines fremden Gases bewirkt, falls sich nicht die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten für die angeregten Jodmoleküle durch die Nähe von Fremdgasmolekülen geändert haben, eine Verkürzung der Lebensdauer eines für die Emission in Frage kommenden Anfangszustandes. Man sollte daher vermuten, daß alle Glieder der Serie durch Gaszusatz prozentisch in gleicher Weise geschwächt würden.

Diese Vorstellung wurde geprüft durch Messungen der Intensitätsverteilung der Linien über die Serien bei Zusatz von Sauerstoff, wie oben erläutert wurde. In den Tabellen 1 und 2 finden sich die Werte für die Auslöschung der Resonanzlinien für verschiedene Resonanzserien. Die Tabelle 1 bezieht sich auf die Fluoreszenz, die durch das Licht der Cadmium-Natriumlinie angeregt wurde. Tabelle 2 gibt die Auslöschung bei Kupferanregung.

Tabelle 1.

	λ	Auslöschung		λ	Auslöschung
Cd-Anregung	5153	16	Na-Anregung	5749	7,4
	5244	14,9		5816	8
	5353	12		5972	10
	5477	10		6046	8,6
	5602	6,6		6126	8
	5725	6		6205	8
	5850	7		6295	6,5

Tabelle 2.

	λ	Auslöschung		λ	Auslöschung
Cu-Anregung	5278	5,4	Cu-Anregung	5703	1,2
	5338	4		5770	1,45
	5393	2,5		5846	3,3
	5455	2,4		5922	1,7
	5514	0,7		5991	1,5
	5577	1,2		6078	0,2
	5636	0,9			

Die Wellenlängen sind der Dymondschen Arbeit entnommen. Die Versuchsanordnung bei der Anregung durch die Kupferlinie war dieselbe wie bei der anderen. Für die Auslöschung sind die Werte des Quotienten $\frac{\text{ungeschwächte Intensität}}{\text{geschwächte Intensität}}$ eingetragen.

Der Gesamtfehler ist mit etwa 12 Proz. zu veranschlagen. Er setzt sich zusammen aus der Fehlermöglichkeit bei der Eichung der Siebblenden, dem Ausmeßfehler bei der Bewertung der Photogramme und dem Fehler, der durch örtliche Inkonstanz der Empfindlichkeit der Platte bedingt ist[1]).

Trägt man die Werte $\frac{\text{ungeschwächte Intensität}}{\text{geschwächte Intensität}}$ als Funktionen der Wellenzahlen auf, so zeigt sich für die Anregung durch die Cadmiumlinie ein fast linearer Abfall dieser Werte mit den Wellenzahlen bei den ersten fünf Linien. Da jedoch die beiden letzten Glieder dieser Serie und ebenso die Linien der durch Natrium erregten diesen gesetzmäßigen Abfall der Schwächung nicht zeigen, so darf man dieser Tatsache keinen Wert beimessen. Wesentlich ist, daß allgemein die langwelligen Glieder weniger geschwächt werden als die kurzwelligen.

Besonders deutlich ist dieser Gang der Schwächung auch bei Anregung mit der grünen Quecksilberlinie zu erkennen. Die so gewonnenen Spektrogramme wurden nicht photometriert, da, wie Wood gezeigt hat, die grüne Quecksilberlinie bei vollbelasteter Bogenlampe bis sieben Absorptionslinien des Jodmolekülspektrums überdeckt. Wir bringen jedoch die mit Quecksilberanregung gewonnenen Spektrogramme in einer Abbildung, um einen Anhaltspunkt für das Aussehen der Erscheinung zu geben (Fig. 2). Das obere Spektrum ist mit, das untere ohne Zusatz von Fremdgas gewonnen. Man sieht deutlich durch Vergleich beider Spektren, daß die langwelligen Glieder weniger geschwächt sind, als die kurzwelligen.

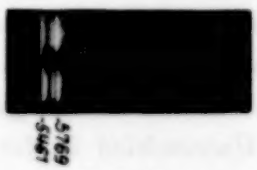


Fig. 2.

Das Resultat ist also entgegen der oben ausgesprochenen Erwartung ausgefallen. Wir haben daher zu prüfen, ob es durch Nebeneffekte vorgetäuscht sein kann.

Zunächst ist daran zu denken, daß auch die stark auslöschenden Gase neben der einfachen Auslöschung der Resonanzlinien neue Serien dadurch hervorrufen können, daß bei einem „Zusammenstoß“ die an-

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 864, 1909.

geregten Jodmoleküle in untere Kernschwingungszustände geworfen werden. Der Unterschied zwischen den Edelgasen und den elektronegativen Gasen ist also hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Jodfluoreszenz nur ein gradueller; bei jenen liegt das Schwergewicht mehr bei der Überführung des einen angeregten Kernschwingungsniveaus in ein unteres, bei den elektronegativen Gasen liegt es mehr bei der strahlungslosen Überführung in den Grundzustand des Elektronensystems.

Darum könnte die relative Verstärkung der langwelligen Glieder gegenüber den kurzwelligen dadurch entstanden sein, daß bei Zusatz von Fremdgas im Spektralgebiet der langwelligen Glieder der Serien eine überall verteilte schwache Emission hinzukommt, deren Intensität zwischen den Linien unterhalb der Reizschwelle der photographischen Platte liegt, die aber die langwelligen Glieder durch Überlagerung verstärkt.

Diese Möglichkeit wird jedoch widerlegt durch die Verhältnisse bei den letzten Resonanzlinien, der durch Cadmium angeregten Serien und den ersten der durch Natrium erregten. Die Werte für die Auslöschung sind in Tabelle 3 nach der Wellenlänge geordnet angegeben.

Tabelle 3.

Anregung	λ	Auslöschung
Cd	5729	6
Na	5749	7,4
Na	5816	8
Cd	5850	7

Die Serien greifen hier mit je zwei Gliedern übereinander. Der Unterschied in der Auslöschung ist größer, als die Beobachtungsfehler es zulassen. Würde die Verschiedenheit in der Auslöschung nur auf der angeführten Wirkung beruhen, so dürfte eine alternierende Folge von Werten, wie sie hier beobachtet wird, nicht vorkommen. In der durch Kupfer angeregten Serie zeigt sich (siehe Tabelle 2) von $\lambda = 5703$ an eine Zunahme der Auslöschung, die bei $\lambda = 5846$ den relativ großen Wert 3,3 annimmt. Auch diese Beobachtung ist mit der oben angestellten Überlegung nicht vereinbar.

Ein anderer Einwand bezieht sich auf die Möglichkeit einer Veränderung des Fluoreszenzlichts durch Absorption. Das Fluoreszenzlicht hat auf dem Wege zum Spektrographen eine Schicht kalten Joddampfes zu durchsetzen. Dabei wird ein Teil des Lichtes absorbiert, und zwar die kurzwelligen Glieder der Serie mehr als die höheren[1]). Würde nun

[1]) R. W. Wood und W. P. Speas, Phys. ZS. **15**, 317, 1914.

zwischen den zu vergleichenden Aufnahmen die Dicke der zu durchsetzenden Schicht irgendwie geändert werden, infolge von Verrückungen an der Apparatur, so könnte dadurch unter Umständen der beobachtete Effekt hervorgerufen sein. Es muß deshalb betont werden, daß zu vergleichende Aufnahmen sämtlich anschließend hintereinander gemacht sind, ohne daß die Justierung der Apparatur irgendwie geändert wurde.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß sich eine reelle Verschiedenheit in der Auslöschung für die Glieder innerhalb der Serien ergeben hat, die durch Überführung der angeregten Jodmoleküle in benachbarte Kernschwingungsniveaus nicht verursacht sein kann. Da man nicht annehmen wird, daß die Grundlage der Quantenstatistik unsicher ist, so ist man zu der Vermutung gezwungen, daß sich die relativen spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten bei Gegenwart des Fremdgases ändern, selbst wenn nicht merklich neue Übergänge hierdurch entstehen. Dieses Resultat wird bei allen Untersuchungen über relative Übergangswahrscheinlichkeiten zu beachten sein. Wollen wir z. B. die relativen Intensitäten der Linien einer in reinem Joddampf erregten Serie beobachten, so müssen wir berücksichtigen, daß auch die Einmischung von Jodmolekülen aufeinander die Übergangswahrscheinlichkeiten verändern. Man wird daher die unveränderten Übergangswahrscheinlichkeiten nur bei so niederen Joddrucken feststellen können, daß gegenseitige Störungen der Moleküle nicht in Frage kommen können.

Interessant wäre es, mit einer Methode, die von solchen Effekten frei ist, wie die Wiensche Kanalstrahlmethode, auf direkte Weise noch einmal die hier in Frage kommende Behauptung der Quantenstatistik nachzuprüfen.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. J. Franck meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Anleitung bei der Durchführung derselben.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn und dem Forschungslaboratorium des Carlswerks in Köln-Mülheim.)

Beiträge zur Erklärung der Erscheinungen bei der Kathodenzerstäubung.

Von **Theodor Baum** in Köln-Dellbrück.

Mit 23 Abbildungen. — (Eingegangen am 12. November 1926.)

Durch die Untersuchung des Zerstäubungsvorganges im magnetischen Felde wird nachgewiesen, daß es sich um einen atomaren Verdampfungsvorgang handelt.

Die Vorgänge bei der Kathodenzerstäubung sind trotz der vielen Arbeiten, die seit der Entdeckung der Erscheinung zur Erforschung der ihnen zugrunde liegenden physikalischen Bedingungen ausgeführt sind, noch fast ungeklärt.

Die vorliegende Arbeit stellt daher einen weiteren Versuch dar, den Mechanismus der Kathodenzerstäubung aufzuklären.

Es war beabsichtigt, dabei optische und magnetische Untersuchungsmethoden anzuwenden. Kurz vor Beendigung dieser Untersuchungen wurde jedoch eine Arbeit von Arthur v. Hippel, „Kathodenzerstäubungsprobleme", veröffentlicht [1]), in der dasselbe Problem mittels spektroskopischer Messungen behandelt ist. Im folgenden sollen daher nur die magnetischen Untersuchungsmethoden und die dabei gemachten Beobachtungen erörtert werden.

Vorbemerkung. Wegen der Verschiedenartigkeit der Anschauungen über dieses Phänomen sei ein kurzer Überblick über die darüber aufgestellten Theorien vorausgeschickt.

Im wesentlichen existieren drei Theorien, nämlich: die Verdampfungstheorie, die Sprengtheorie und die elektrochemische Theorie.

Als Begründer der Verdampfungstheorie sind Hittorf [2]) und als Ausarbeiter J. Stark [3]) und Holst zu nennen.

Hittorfs Ansicht ist folgende: Teilchen der Kathodenoberfläche werden durch die hohe Temperatur des Glimmlichts verflüchtigt und auf die umgebende kalte Glaswand abgelagert. Die Unterschiede in der Zerstäubbarkeit sind also nur von der Flüchtigkeit des jeweils verwendeten Kathodenmaterials abhängig.

---

[1]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**, 675, 1926.
[2]) W. Hittorf, Wied. Ann. **21**, 126, 1884.
[3]) J. Stark, ZS. f. Elektrochem. **15**, 509, 1909.

Im Jahre 1909, 25 Jahre später, machte Stark, gestützt durch die wesentlichen Fortschritte in der Atomtheorie, den Versuch, auf Grund theoretischer Überlegungen eine Formel für diesen Vorgang aufzustellen. Der Gedankengang dieser Überlegungen sei kurz wiedergegeben:

Die positiven Ionen, die auf die Kathode treffen und nicht reflektiert werden oder tiefer eindringen, geben an der Oberfläche ihre Energie an die Metallatome ab, so daß diese aus dem Kristallgitter herausfliegen. Die Zerstäubung beginnt bei einem bestimmten Größenwert der Energie der Ionen. Dieser untere Grenzwert ist der sogenannte Schwellwert. Ist die Energie größer, als gerade zur Überwindung der Austrittsarbeit erforderlich ist, so werden einerseits mehr Metallatome emittiert, andererseits wird die Austrittsgeschwindigkeit erhöht. Je größer die kinetische Energie der Ionen ist, um so tiefer dringen auch die Kationen in die Kathode ein. Da aber nur solche Atome aus der Kathode emittiert werden, die in den oberen Schichten liegen, so dürfte die Zerstäubung bei wachsendem Kathodenfall nicht regelmäßig zunehmen, sondern allmählich einem Höchstwert, dem oberen Grenzwert, zustreben. Auch die Größe des Ions und der Gitterabstand der Kathodenatome dürften einen wesentlichen Einfluß auf die Zerstäubung haben.

Diese Theorie wurde von G. Holst[1]) noch erweitert.

Holst geht von den Messungen der General Electric Company, Ltd., aus. Er stellt für die Berechnung der Zerstäubung eine Formel auf, mit der man die Spannungen angeben kann, bei denen in anderen Gasen auch die gleiche Menge zerstäubt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Messungen der General Electric Company, Ltd. mit den berechneten Werten ist sehr gut, die auftretenden Abweichungen lassen sich verständlich erklären.

K. H. Kingdon und I. Langmuir[2]), die einen komplizierteren Vorgang ihren Berechnungen zugrunde legten, kommen nach ihrer Auffassung zu einem höheren Schwellwert als Holst.

Die sogenannte Sprengtheorie, die sich ganz wesentlich von der vorbesprochenen unterscheidet, wurde von A. Berliner[3]) aufgestellt.

Berliner führt das Zerstäuben eines Metalls auf die in ihm enthaltenen Gasreste zurück. Beim Glühen der Metalle werden Gasreste frei und reißen beim Entweichen Teilchen des Metalls mit sich fort. Ein Metall, das bei einer Glimmentladung als Kathode dient, enthält Gase

[1]) G. Holst, Physica **4**, 68, 1924.
[2]) K. H. Kingdon und I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 148, 1923.
[3]) A. Berliner, Wied. Ann. **33**, 291, 1888.

und wird im Laufe der Entladung so heiß, daß die okkludierten Gase entweichen können. Ob elektrische Kräfte den Vorgang noch fördern, läßt er dahingestellt.

Dieselbe Anschauung vertritt Götz[1]) (1922), der auch die Gaseinschlüsse für das Zerstäuben von Wolframdrähten in Glüh- und Verstärkerlampen verantwortlich macht.

Etwas modifiziert findet man die Sprengtheorie bei V. Bush und G. C. Smith[2]) vor. Nach ihnen brauchen die Gaseinschlüsse nicht vorhanden zu sein. Die Gasionen, die bei der Entladung entstehen, dringen in das Metall ein, wobei sie infolge ihrer allmählich wachsenden Zahl auf solche Drucke kommen, daß die Oberflächenschicht weggesprengt wird.

Eine elektrochemische Theorie vertrat zuerst V. Kohlschütter[3]), die er aber nach längeren Untersuchungen wieder aufgab. Sie läßt sich etwa kurz wie folgt zusammenfassen:

Kathoden in verdünnten Gasen werden dadurch abgebaut, daß sich endotherme flüchtige Metallgasverbindungen bilden, die bei geeigneten Zersetzungsbedingungen wieder unter Abscheidung von Metall zerfallen.

A. Güntherschulze[4]) hat in neuester Zeit festgestellt, daß neben der normalen Zerstäubung auch eine elektrochemische Zerstäubung besteht. Zum Nachweis verwendete er Metalle, bei denen leicht zersetzliche Metallgasverbindungen schon bekannt sind, wie Arsen, Wismut, Antimon und Kohlenstoff.

Nach diesem kurzen Überblick sei noch einiges über die Messungen selbst erwähnt:

Alle bisherigen Messungen zur Untersuchung dieser Erscheinungen laufen darauf hinaus, die Abhängigkeit der zerstäubten Menge pro Amperestunde vom Kathodenmaterial, Gas und Kathodenfall festzustellen. In einer Entladungsröhre bestehen aber zwei Strömungen nebeneinander, der Kationenstrom und der Elektronenstrom. Beide zusammen bilden den Gesamtstrom der Röhre, den man außerhalb messen kann. Für die Zerstäubung kommt jedoch nur der Kationenstrom in Frage; daher muß man alle Messungen für unzureichend erklären, bei denen der Gesamtstrom in der Röhre gemessen worden und das Verhältnis des Elektronen- und Kationenstromes nicht bekannt ist. Eine Arbeit von A. Günther-

---

[1]) A. Götz, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 18—19, 1922, Nr. 1.
[2]) V. Bush und G. C. Smith, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **41**, 627, 1922.
[3]) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 355, 1912.
[4]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926.

schulze[1]) über die Verteilung der Energie zwischen Anode und Kathode zeigt, wie berechtigt diese Kritik ist.

Ferner besteht die eigentümliche Tatsache, daß bei gleichen Versuchsbedingungen nicht immer die gleichen Ergebnisse festgestellt werden. Die Erklärungen hierüber sind aber sehr unsicher, zumal jede tiefere Begründung dieser Erscheinung unterlassen ist.

Die bisherigen Ergebnisse sind also recht unbefriedigend und — abgesehen von den Messungen der General Electric Company, Ltd., und den neuesten aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Güntherschulze — keineswegs geeignet, einiges Licht auf diese so komplizierte Erscheinung zu werfen.

I. Die Untersuchungen zur Bestimmung der Teilchengröße.

Wie aus dem kurzen Überblick der bestehenden Theorien ersichtlich ist, handelt es sich vor allem um die Beantwortung der Frage:

„Sind die abgeschleuderten Teilchen Atome oder nicht?"

Diese Frage nach der Größe der Metallteilchen hat man bisher aus Beobachtungen von Teilchengrößen im Ultramikroskop zu beantworten versucht, aber man erkannte bald, daß auf diese Weise niemals die wirkliche Größe in der Entladungsbahn festzustellen sei.

Bei diesen Untersuchungen fand man aber andere merkwürdige Eigenschaften dieser durch kathodische Zerstäubung gewonnenen Schichten.

So ist die bekannte Erscheinung der magnetischen Zirkularpolarisation in Metallen zu nennen, die unter anderen Behrens[2]) an dünnen, durch kathodische Zerstäubung hergestellten Metallniederschlägen messend verfolgt hat. Weiter zu erwähnen ist eine noch unveröffentlichte Arbeit von Brachetti[3]), der das Reflexions- und Absorptionsvermögen solcher dünnen Metallschichten untersucht hat. Vor allem soll hier auf die Beobachtungen von Kaempf hingewiesen werden, aus denen dieser in geschickter Weise Schlüsse auf die Gestalt der Teilchen zu ziehen suchte.

Kaempf[4]) beobachtete, daß durch kathodische Zerstäubung hergestellte Metallspiegel eine Doppelbrechung zeigen und dieser Effekt der Doppelbrechung um so stärker hervortritt, je größer der Kathodenfall bei der Glimmentladung war.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **37**, 868, 1926.
[2]) H. Behrens, Diss. Münster 1908.
[3]) H. Brachetti, Diss. Münster 1914.
[4]) F. Kaempf, Ann. d. Phys. **16**, 308, 1905.

Er nimmt an, daß diese Teilchen Moleküle von Kugelgestalt sind, die durch den Anprall zu Ellipsoiden deformiert würden und dadurch diesen Effekt verursachen.

Die theoretischen Überlegungen, die er in dieser Arbeit betreffs dieses Punktes anstellt, haben viel Wahrscheinlichkeit für sich; daher kann man diese als den ersten Versuch ansehen, die Teilchengröße in der Entladungsbahn auf indirekte Weise zu bestimmen.

Einwandfrei kann man die Teilchengröße jedoch nur in der Entladungsbahn selbst feststellen.

Nach den bisherigen Versuchen kann man nicht sagen, ob man bei diesem Vorgang Atome, Moleküle oder andere unbestimmte Partikelgrößen erhält. Auch sind die bislang bekannten Methoden nicht geeignet, derartige Feststellungen vorzunehmen.

Nach einigen Vorversuchen wurde der im folgenden beschriebene Weg gewählt.

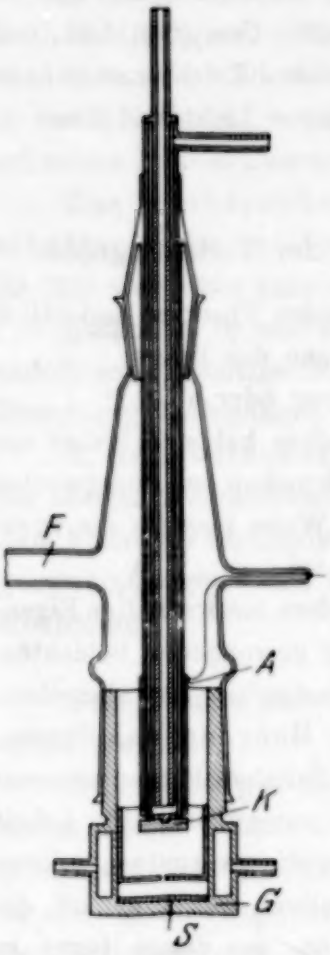


Fig. 1.

1. Die Untersuchungen über die Ausbreitung der Teilchen hinter einem Diaphragma.

a) Die Versuchsanordnung. Die Untersuchungsapparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben.

G ist ein Messingzylinder von 4 cm lichter Weite und 10 cm Höhe, der auf einer Seite geschlossen, auf der anderen durch ein Glasrohr vermittelst Verbindungsschliff fortgesetzt ist. Durch Mantelschliff sind Kathode *K* und Anode *A* eingeführt. Die Anode ist mit dem Messingzylinder leitend verbunden. In einem Abstand von 20 mm von der Kathode befindet sich das Diaphragma. Bei *F* ist die Evakuierungsleitung angesetzt, in der sich Quecksilberfalle, Mac Leodsches Manometer und Wasserstoffeinlaßventil befinden.

Als Stromquelle dient ein Transformator bis 5000 Volt, dessen Strom in einer Glühkathodenröhre gleichgerichtet wird.

b) Die Versuche. α) Die Ausbreitung des Niederschlages hinter einem Diaphragma bei verschiedenem Druck. Das Diaphragma ist ein Spalt von 7 mm Länge und 0,5 mm Breite. Zur Ermittlung der räumlichen Verteilung der von der Kathode fortgeschleuderten Metallteilchen hinter dem Spalt ist eine Glasplatte hochkant auf den Spalt und senkrecht zu seiner Längsrichtung aufgesetzt. Die Stromstärke in der Röhre beträgt 20 mA und die Dauer der Versuche ist so bemessen, daß in jedem Falle ein kräftiger Niederschlag erreicht wird. Der Versuch ist bei verschiedenem Druck ausgeführt, und zwar bei 0,5, 0,1, 0,01 und 0,005 mm.

Wiedergegeben sind drei Aufnahmen (Fig. 2): Nr. 1 bei 0,1 mm, Nr. 2 und 3 bei 0,005 mm. Nr. 2 und 3 unterscheiden sich insofern voneinander, als bei Nr. 3 der Kathodenabstand 25 mm statt 20 mm war.

Nr. 1. Nr. 2. Nr. 3.

Fig. 2.

Die Aufnahmen bei 0,5 und 0,01 mm Druck sind nicht wiedergegeben, da die feineren Abstufungen nur auf dem Original zu sehen sind und bei der Kopie verlorengehen. Die Wiedergabe der beigefügten drei Aufnahmen genügt aber vollkommen, um die Änderung der Verteilung mit dem Vakuum beurteilen zu können. Hinsichtlich der Aufnahme Nr. 1 soll schon jetzt auf die von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Ladung der Teilchen gemachte Beobachtung hingewiesen werden, daß von dem Spalt aus ein Strahl geradlinig fortgeht.

β) Der Niederschlag auf der Blendenrückseite.

Die Spaltblende bei den Versuchen a) ist durch eine Lochblende aus Glas ersetzt, und zwar beträgt der Lochdurchmesser 2 mm. Auf der der Kathode zugewandten Seite ist die Glasplatte durch ein dünnes Messingblech abgedeckt, welches nur die Blendenöffnung freiläßt. Das Vakuum bei diesem Versuch betrug 0,1 mm. Die Aufnahme Fig. 3 zeigt das Ergebnis.

Bei Verwendung einer kreuzförmigen Kathode statt einer runden entsteht um die Öffnung kein kreisförmiger Niederschlag, sondern das verwaschene Abbild eines Kreuzes, ähnlich dem Abbild Fig. 6, Nr. 1 (S. 692).

γ) Der Niederschlag auf dem Glasschirm hinter der Blende.

Die kreisrunde Kathode K wird durch ein Kreuz ersetzt. Das Diaphragma, eine Lochblende von 1 mm Durchmesser, ist aus Metall. Eine Glasplatte ist bei S (Fig. 1) parallel zu Kathodenfläche und Diaphragma angebracht. Der bei einem Vakuum von 0,001 mm ausgeführte Versuch ergibt die Abbildung der Kathode (Fig. 4) auf dem Glasschirm. Die Größe der Abbildung entspricht den Dimensionen, die sich bei der Annahme geradliniger Fortpflanzung der Metallpartikelchen aus der Größe des Kreuzes, Abstand Kreuz—Blende, Blende—Glasschirm bestimmen lassen.

Der Versuch wurde ferner mit einem Platinkreuz ausgeführt, das einmal elektrisch zerstäubt, das andere Mal durch Glühen bei 1200° C zum Verdampfen gebracht wurde. Doch hierbei ist es schwer, die durch kathodische Zerstäubung gewonnene Abbildung mit dem durch Ver-

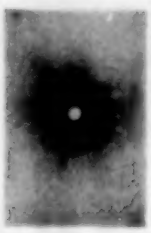


Fig. 3.

Fig. 4.

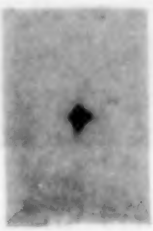
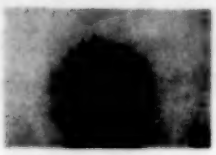
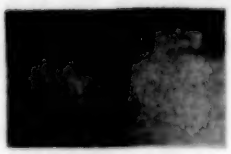


Fig. 5.



Nr. 1.

Nr. 2.



Nr. 3.

Fig. 6.

dampfung erhaltenen Niederschlag zu vergleichen, da an den vier Enden, den Stromzuführungspunkten des Platinkreuzes, die Wärmeableitung so groß war, daß die Verdampfung nur in der Mitte des Drahtes vor sich ging. Fig. 5 zeigt den durch Verdampfen der Kathode gewonnenen Niederschlag.

δ) Abbildungen auf dem Glasschirm bei anderer Blendenform.

Die Aufnahmen Nr. 1 und 2 der Fig. 6 zeigen das Ergebnis bei anderer Blendenform (Kreuzblende), und zwar Nr. 1 bei 0,001 mm, Nr. 2 bei 0,05 mm, beide bei Verwendung einer Kreiskathode. Die Aufnahme Nr. 3 zeigt das Ergebnis bei Verwendung einer Spaltblende.

Die Versuche über die räumliche Verteilung des Niederschlages hinter den verschiedenen Diaphragmen bei verschiedenen Kathodenformen

ergaben, daß die Ausbreitung der von der Kathode ausgehenden Metallteilchen in den Gasraum hinein ähnlich wie ein Diffusionsvorgang erfolgt. Die Verteilung des Niederschlages bei den vorher erwähnten Drucken ist die gleiche wie bei der normalen Verdampfung des Kathodenmetalls.

Von einem Druck von $\sim$ 0,005 mm an abwärts fliegen die Teilchen geradlinig von der Kathode fort; es finden kaum noch Zusammenstöße mit Gasmolekülen statt, die eine Änderung der Bewegungsrichtung zur Folge hätten.

Bei höherem Druck ist die Bahn nicht mehr geradlinig, deshalb erhält man keine Abbildung der Kathode mehr, sondern nur eine verwaschene Abbildung der Blende. Die letzte Erscheinung ist so zu erklären, daß die bis zur Blendenöffnung gelangten Teilchen alle möglichen Bewegungsrichtungen haben, da sie wegen ihrer kleinen freien Weglänge durch Zusammenstöße aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt sind. Man kann sonach die Blendenöffnung als Ausgangspunkt neuer Dampfstrahlen ansehen. Entsprechende Versuche brachten daher bei genügend kurzer Entfernung zwischen der Auffangplatte und der Blende eine, wenn auch nur in den Umrissen erkennbare Abbildung der Blendenform.

Eine weitere Bestätigung der Annahme, daß Zerstäubung und Verdampfung ähnliche Vorgänge sind, geben die Versuche, bei denen eine Platinkreuzkathode einmal durch elektrische Heizung zum Verdampfen, das andere Mal durch eine Glimmentladung zum Zerstäuben gebracht wurde.

Diese Erkenntnis führte auf den Gedanken, auch einen von der Kathode ausgehenden Silberstrahl im inhomogenen Magnetfeld daraufhin zu untersuchen, ob man eine Richtungsquantelung der Silberteilchen feststellen könne, wie sie Gerlach bei Silberatomstrahlen nachgewiesen hatte; zutreffendenfalls wäre dann der Beweis erbracht, daß die zerstäubten Teilchen Atomstrahlen sind. Damit würde auch die noch offene Frage nach der Teilchengröße ihre Klärung finden.

2. Die Untersuchung der abgeschleuderten Teilchen im Magnetfeld und die Bestimmung der Geschwindigkeit und Größe der Teilchen.

a) Die Versuchsanordnung. Die Versuchsapperatur ist in Fig. 7 wiedergegeben.

Ein Messingzylinder, der auf beiden Seiten durch Schliffe abgeschlossen werden kann, hat in der Mitte zwei Bohrungen für die Polschuhe eines Magnets. Das Magnetfeld verläuft also senkrecht zur Achse des Rohres. Zwei Diaphragmen D_1, D_2 grenzen in der Röhre drei Räume ab, den

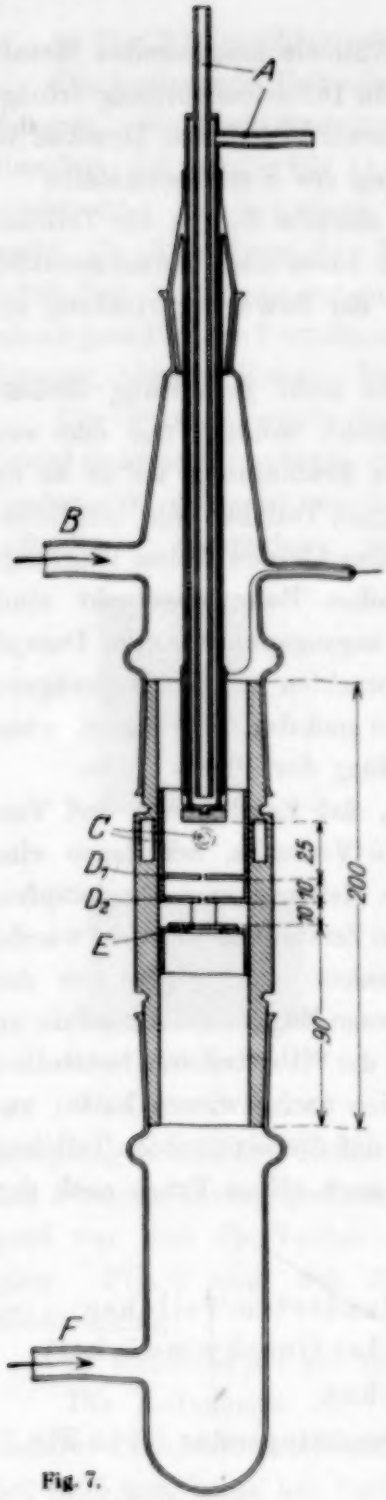


Fig. 7.
A und *C* Wasserkühlung.
B Zum McLeod, Quecksilberausfriergefäß, Wasserstoffeinlaßventil und Dampfstrahlpumpe.
E Glasschirm.
F Zum Quecksilberausfriergefäß und Volmeraggregat.

Zerstäubungsraum, den Vorraum und den Ablenkungsraum. Die Diaphragmen, Spalte von 0,2 : 0,8 mm, sind so angeordnet, daß ein Strahl aus den von der Kathode ausgehenden Teilchen ausgeblendet wird, der in Richtung der Rohrachse verläuft. Die Teilchen treten nach dem Verlassen der letzten Blende direkt in ein transversales Magnetfeld ein und werden am Ende des Feldes auf einer Glasplatte kondensiert.

Der Zerstäubungsraum wurde mit einer Dampfstrahlpumpe, der Ablenkungsraum mit einem Pumpenaggregat von Volmer evakuiert; außerdem befanden sich in den Evakuierungsleitungen noch Quecksilberfallen, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden, und ein Ventil zum Einlaß von Wasserstoff. Die Blenden D_1, D_2 sind so dimensioniert, daß das Vakuum im Ablenkungsraum $< 10^{-4}$ mm bleibt, wenn das Vakuum im Zerstäubungsraum nicht über 10^{-2} mm steigt. Die Blenden sind ferner zur Führung, Justierung und besseren Abdichtung auf Messinghülsen aufgelötet, die schließend in den Messingzylinder passen. Die beiden Magnetpole sind durch Kittung starr mit dem Gehäuse verbunden. Außerdem wurde das ganze Gehäuse dauernd mit Wasser gekühlt.

Evakuiert wurde so lange, bis in der ganzen Anordnung ein Vakuum $< 10^{-4}$ mm erreicht war. Dann wurde das Vakuum im Zerstäubungsraum durch Regulierung des Wasserstoffzuflusses auf 0,005 mm gebracht.

Der Strom im Zerstäubungsraum betrug 25 mA bei 2500 Volt Röhrenspannung. Auch hier wurde nur gleichgerichteter

Wechselstrom verwendet, dessen Kurvenform in dem Oszillogramm (Fig. 8) ersichtlich ist.

Die Belichtungszeit wurde nach längeren Vorversuchen insgesamt auf 32 Stunden ohne Unterbrechung bemessen. Selbst nach dieser langen Zeit ist der Niederschlag noch so dünn, daß er nur spiegelnd gut sichtbar ist und sich nicht in durchscheinendem Licht kopieren läßt; deshalb sind den folgenden Versuchen die Ergebnisse nur schematisch dargestellt.

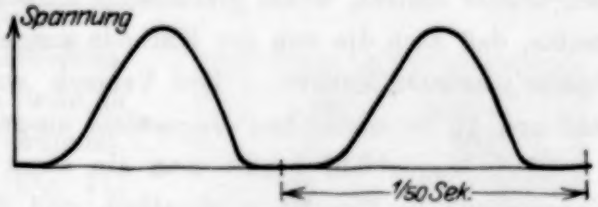


Fig. 8.

b) Die Versuche. α) Das Feld wurde erzeugt zwischen einem spitzen und einem stumpfen Pol; es ist infolgedessen inhomogen.

Im wesentlichen gleicht die Apparatur der von Stern und Gerlach zum Nachweis der Richtungsquantelung von Metallatomen benutzten, nur mit der Ausnahme, daß an Stelle des Verdampfungsraumes der Zerstäubungsraum tritt. Der Versuch wurde mit Silberkathode ausgeführt, weil man bei Silber die größte Niederschlagsmenge pro Amperestunde erhält und bei Silber der Effekt der Richtungsquantelung leicht nachweisbar ist.

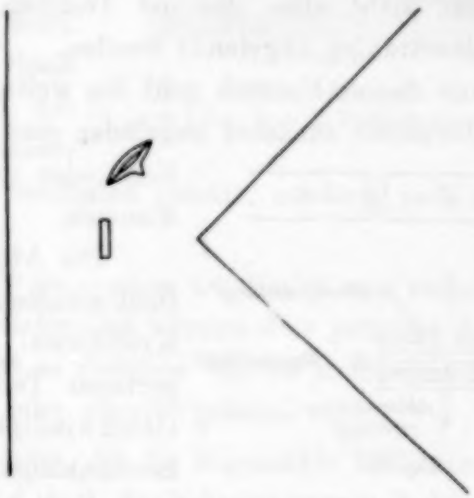


Fig. 9. Vergrößerung 5fach.

Wie das Ergebnis dieses Versuches (Fig. 9) zeigt und auch nach den vorangegangenen Versuchen zu erwarten war, wurde eine Aufspaltung des Silberstrahls festgestellt; ferner stellte sich heraus, daß die Teilchen eine Ladung haben, da der aufgespaltene Silberstrahl senkrecht zu den Feldlinien abgelenkt war.

Die letztere Feststellung gab den Anlaß zu der weiteren Untersuchung über die Ladung, ihren Ursprung und die Geschwindigkeit der Teilchen.

Um den Effekt der Richtungsquantelung zu umgehen, wurde für die folgenden Versuche ein homogenes Magnetfeld verwendet. Die Versuchs-

anordnung wurde gegenüber der ersten weiterhin so abgeändert, daß der Weg des Silberstrahls im Magnetfeld nur 1 cm Länge hatte. Die Polflächen waren 1 cm^2 groß. Der Polabstand betrug 2,5 mm. Das innerhalb der Polflächen erzeugte Feld war bei dem gewählten Abstand für diese Versuche hinreichend homogen. Durch Vorversuche wurden die Spalte so justiert, daß der Silberstrahl genau senkrecht zu den Kraftlinien in das Magnetfeld eintrat, wobei gleichzeitig darauf Rücksicht genommen werden mußte, daß auch die von der Kathode ausgehenden Elektronen die beiden Spalte passieren konnten. Der Versuch wurde 16 Stunden mit Magnetfeld und 16 Stunden ohne Magnetfeld ausgeführt.

Mit Magnetfeld erhält man ein stark abgelenktes Spaltbild. Das Ergebnis ist in Fig. 10 schematisch und der halben natürlichen Größe entsprechend aufgezeichnet.

Man sieht also, daß die Teilchen in derselben Richtung wie die Kathodenstrahlen abgelenkt werden.

Aus diesem Versuch geht die weitere wichtige Tatsache hervor, daß die Silberatome zunächst ungeladen sind und ihre Ladung erst im Glimmlicht oder zwischen Spalt 1 und Spalt 2 bekommen.

Fig. 10.

Die Atome, die ihre Ladung im Glimmlicht erhalten, folgen im Entladungsraum den Kraftlinien. Daher gelangt nur ein ganz geringer Teil durch den ersten Spalt. Die Geschwindigkeit, die sie beim Verlassen des Zerstäubungsraumes besitzen, setzt sich zusammen aus der Austrittsgeschwindigkeit und dem Geschwindigkeitszuwachs, der durch die Spannung gegeben ist, die sie von dem Punkte, wo sie die Ladung bekommen, bis zum Spalt 1 durchlaufen. Sie bilden zwischen dem unabgelenkten und abgelenkten Spaltbild einen dünnen Niederschlag.

Bei der Aufnahme 1 ist, worauf schon an dieser Stelle hingewiesen wurde, ein von dem Spalt ausgehender Strahl zu erkennen, der zum größten Teil von diesen Atomen herrührt.

Diejenigen Atome, die ihre Ladung erst zwischen Spalt 1 und Spalt 2 aufnehmen, erfahren keinen Geschwindigkeitszuwachs, da sie keine Potentialdifferenz durchlaufen; sie werden daher mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit in das transversale Magnetfeld eintreten. Tatsächlich erhält eine große Zahl der Atome zwischen Spalt 1 und Spalt 2 eine negative Ladung, und so ist das abgelenkte Spaltbild zu erklären.

Das unabgelenkte Spaltbild war sehr scharf, das abgelenkte weniger scharf. Die letzte Erscheinung rührt daher, daß zum Betrieb der Röhre pulsierender Gleichstrom verwendet wurde, worauf schon bei der Beschreibung der Versuchsapparatur hingewiesen ist. Die Kationen haben also verschiedene kinetische Energie und lösen infolgedessen sekundäre Strahlen verschiedener Austrittsgeschwindigkeit aus. Das abgelenkte Spaltbild muß also nach dem Durchstoßungsfleck hin scharf abbrechen, während es nach der anderen Seite zu in der Intensität allmählich abnimmt, was durch die Vergrößerung (Fig. 11) einer solchen Versuchsaufnahme, die nach dem Verfahren von Stern und Gerlach entwickelt war, bestätigt wird.

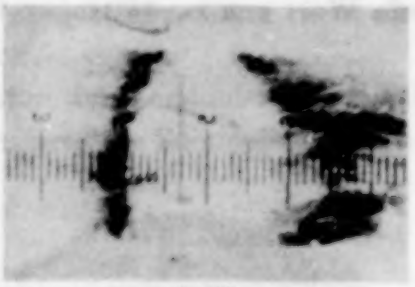


Fig. 11.
$H = 125$ Gauß.
$x = 1$ cm. $y = 10$ Teilstriche $= 0{,}1$ cm.

Bei dieser Aufnahme war der Spalt nicht, wie bei dem ersten Versuch, der einfachen Justierung halber, mit seiner Längsrichtung senkrecht zu den Feldlinien gesetzt, sondern parallel zu diesen einjustiert.

Wie gleichzeitig aus dem Bilde zu ersehen ist, findet man außer den negativen auch positiv geladene Teilchen; es können dies geladene Atome oder Moleküle sein, ja sogar scheint es Teilchen von der dreifachen Masse eines Atoms zu geben, die positiv oder negativ geladen sind.

Aus dem Umstand, daß die Atome, die das abgelenkte Bild erzeugen, ihre Ladung erst zwischen Spalt 1 und Spalt 2 bekommen haben und mithin noch ihre ursprüngliche Geschwindigkeit besitzen, läßt sich die Austrittsgeschwindigkeit aus der Kathode errechnen.

In der Fig. 12 ist schematisch noch einmal kurz der Weg des Silberstrahls angedeutet.

Ist die Länge des Weges im Magnetfeld x und y die Größe der Ablenkung, H die Feldstärke, e das elektrische Elementarquantum und m die Masse des Silberatoms, so erhalten wir aus den beiden Gleichungen

$$H.e.v = m\frac{v^2}{r} \quad \text{und} \quad r = \frac{z^2}{2y} = \frac{x^2+y^2}{2y},$$

da $\frac{y}{z} = \frac{z}{2r}$ ist, für die Geschwindigkeit v die Gleichung:

$$v = \frac{x^2+y^2}{2y} \cdot \frac{e}{m} \cdot H.$$

Zur Auswertung der Formel für die Geschwindigkeit standen trotz der großen Anzahl der Versuche nur drei Aufnahmen zur Verfügung, da viele wegen der unzureichenden Justierung — eine Falschjustierung eines Spaltes um wenige hundertstel Millimeter genügt schon, um eine Aufnahme vollkommen zum Scheitern zu bringen — nicht brauchbar waren. Aus diesen Aufnahmen, unter denen sich auch die auf S. 697, Fig. 11, abgebildete befindet, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Silberatome ein Wert von $\sim$ 570 m/sec bei einem Kathodenfall von 2500 Volt, wenn man die am weitesten aus der Strahlachse abgelenkten Linien zur Berechnung heranzieht, von denen man mit Sicherheit annehmen kann, daß sie von den einfach geladenen Atomen herrühren.

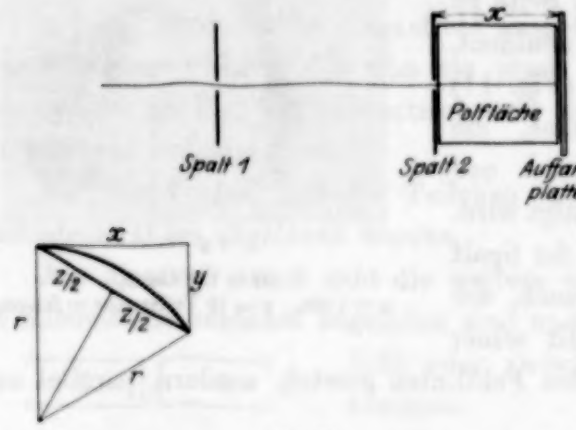


Fig. 12.

Dieser Wert soll jedoch nur die Größenordnung der Teilchengeschwindigkeit angeben. Genauere Zahlen lassen sich aber erst nach einem weitergehenden Ausbau der Justierungsmethoden bei der Versuchsapparatur und Beseitigung jetzt noch vorhandener Fehlerquellen angeben.

Dieses Ergebnis gewinnt an Bedeutung, wenn man bedenkt, daß nach der kinetischen Gastheorie bei verdampfendem Silber die abgeschleuderten Moleküle bei 961° C, dem Schmelzpunkt des Silbers, eine Geschwindigkeit von 534 m/sec haben. Nun dürfte die Temperatur an der Kathodenoberfläche bedeutend höher sein; man kann das daraus schließen, daß die Oberflächenschicht des Silberstücks deutlich den Schmelzvorgang zeigt und die Kristallite sich zu Tröpfchen zusammengezogen haben. Darauf soll später noch besonders eingegangen werden.

Erwähnt sei noch, daß der letzte Versuch über die Bestimmung der Austrittsgeschwindigkeit, weiter ausgebaut, die Aussicht bietet, die Geschwindigkeit der Zerstäubungspartikel in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen, d. h. vom Kathodenfall zu verfolgen und damit den unteren Grenzwert der Zerstäubung möglicherweise genauer, als es bisher geschehen ist, zu bestimmen.

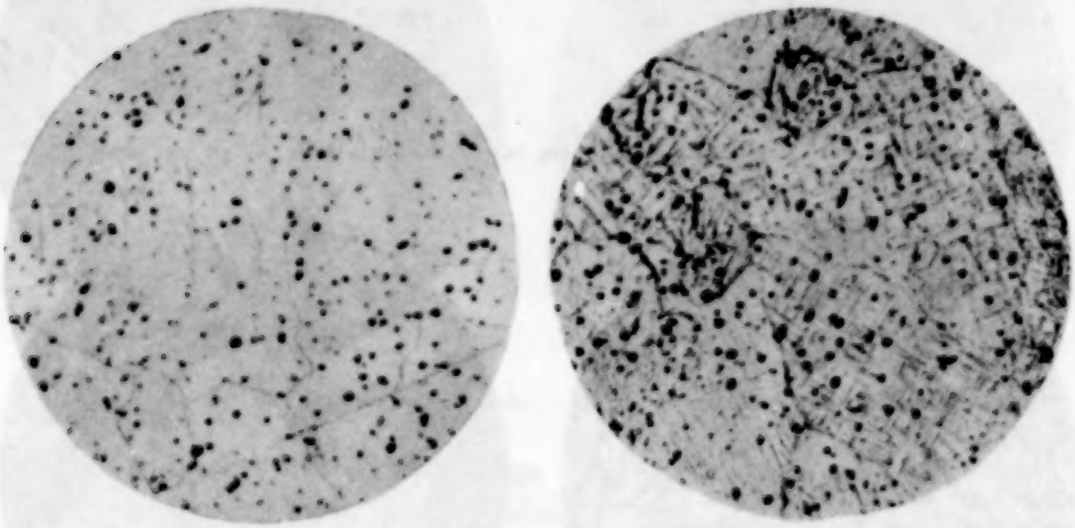
Die Ergebnisse dieser Versuche erbringen also den direkten Beweis, daß die Kathodenzerstäubung ein atomarer Vorgang ist.

II. Die Untersuchungen über die Vorgänge an der Kathodenoberfläche und in der Kathode.

Vorbemerkung. Wie die in der Einleitung beschriebenen Erklärungsmöglichkeiten beweisen, ist die Kathodenzerstäubung ein äußerst verwickeltes und gegenwärtig noch zu wenig erforschtes Gebiet, als daß alle bei den Versuchen aufgetretenen Vorgänge übersehen werden könnten.

Als verfrüht muß deshalb der Versuch bezeichnet werden, auf rein theoretische Weise zu quantitativen Zahlen zu gelangen, bevor nicht alle Faktoren der Versuchsvorgänge bekannt sind.

Da jetzt der Beweis der atomaren Natur der Zerstäubungspartikel erbracht ist, erschien es notwendig, nach weiteren die Zerstäubung beein-



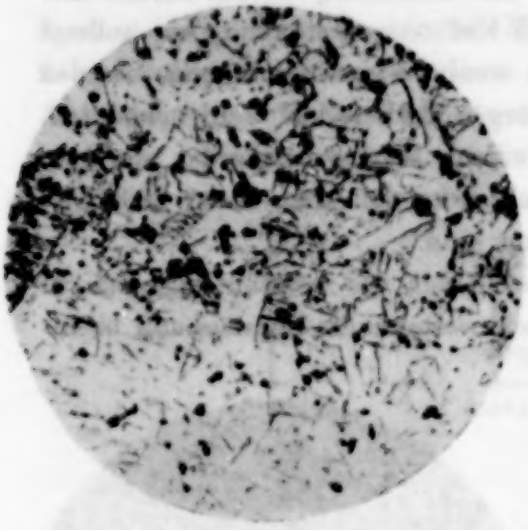
Eisenkathode, mit Pikrinsäure geätzt. Fig. 13. Eisenkathode, poliert und zerstäubt.

flussenden Erscheinungen zu suchen, auf Grund deren eine Erklärung der Abweichungen und schließlich der Unsicherheiten in den Meßergebnissen möglich wird.

Die mikroskopische Untersuchung der Kathodenoberfläche. Setzt man eine polierte Kathode einer schwachen kurzdauernden Zerstäubung aus, so erhält man nicht, wie etwa vermutet werden könnte, eine unregelmäßige Aufrauhung der Oberfläche, sondern die Figuren der Korngrenzen und Kornfelder, wie sie bei der üblichen Behandlung des betreffenden Metalls mit einem passenden Ätzmittel entstehen.

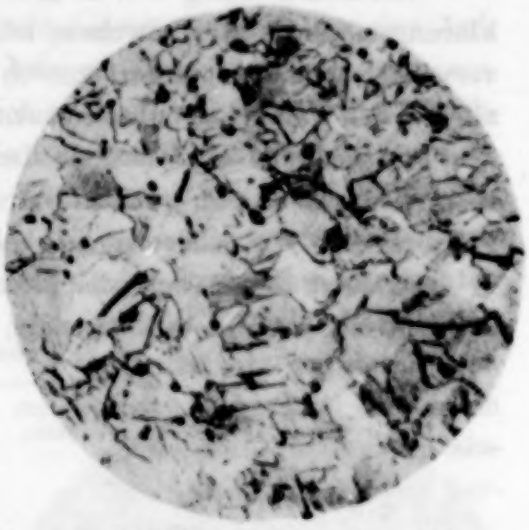
Die Figuren sind, was besonders hervorgehoben zu werden verdient, auf diesem Wege viel schneller und sauberer als auf chemischem Wege zu erhalten.

Folgende Vergrößerungen [1]) von Metallstücken aus Eisen (Fig. 13) und Kupfer (Fig. 14), einmal, wie sie durch chemische Mittel, das andere



Kupferkathode, mit Chromsäure geätzt.

Fig. 14.



Kupferkathode, poliert und zerstäubt.

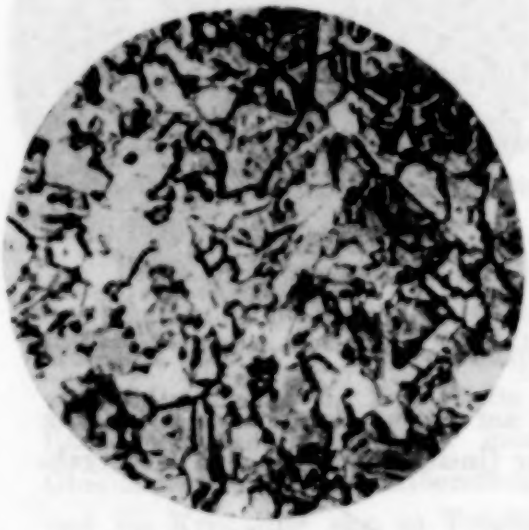


Fig. 15. Kupferkathode. Vergrößerung 220fach.

Fig. 16. Eisenkathode. Vergrößerung 220fach.

Mal wie sie durch Zerstäubung hervorgebracht werden, zeigen den Unterschied.

Diese Versuche sind mit Wasserstoff als Restgas bei einem Kathodenfall von 1000 Volt und einem Strom von 10 mA gemacht.

Auf Grund dieser Mikrophotographien könnte man zuerst geneigt sein, den Vorgang an der Kathode als eine chemische Ätzung anzusehen.

[1]) Vergrößerung 220fach.

Aber die vorhergehenden Versuche haben gezeigt, daß bei der Stoßzerstäubung ein chemischer Vorgang nicht vorliegt; der Vorgang fordert daher eine andere Erklärung, die im folgenden kurz auseinandergesetzt wird.

Die positiven Gasionen dringen an den Korngrenzen — wenn man annimmt, daß außer den Grenzschichten feine kapillare Hohlräume zwischen den einzelnen Polygonen vorhanden sind — tiefer ein als in die Oberfläche der Kornfelder. Der in diesen Hohlräumen entstehende

Fig. 17. Wismutkathode. Vergrößerung 220fach.

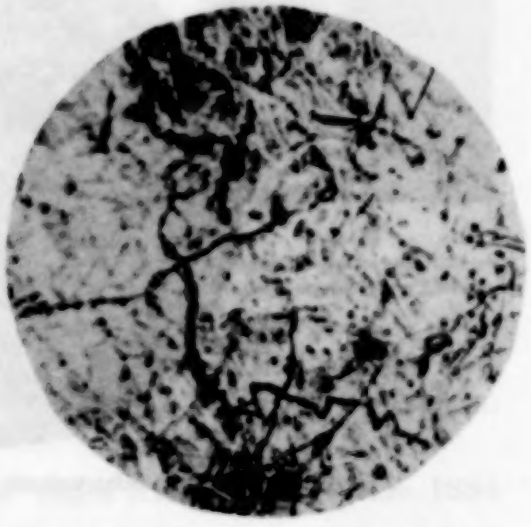


Fig. 18. Eisenkathode. Vergrößerung 220fach.

Gasdruck lockert das Kristallgefüge auf; es entstehen auf diese Weise feine Spalten zwischen den einzelnen Kristalliten, die auf der Vergrößerung, genau wie bei der Ätzung, als Korngrenzen erscheinen. Je nach der Größe des Druckes wechselt ihre Breite.

Die Photographie (Fig. 15) einer Kupferkathode zeigt diese Auflockerung an der Oberfläche deutlich.

Wie tief diese Auflockerung im Metall fortschreiten kann, wird in einem weiteren Versuch noch gezeigt.

Das Entstehen der Spalte wird weiterhin dadurch gefördert, daß an den Grenzlinien zwischen den verschiedenen Kristallen stets kleine Unreinheiten vorhanden sind, die sich im Falle ihrer Unlöslichkeit in den betreffenden Kristallen als Ränder an den Polygonen absetzen. Diese Unreinheiten, meistenteils Oxyde, vergrößern bei genügender Temperatur die Elektronenemission. Infolge der durch die größere Zahl der Elektronen erhöhten Neubildung von Ionen wächst der lokale Ionenstrom, der seinerseits eine gesteigerte Zerstäubung an diesen Stellen verursacht.

Mit diesen Oxydeinschlüssen hängt eine weitere auffallende und beachtenswerte Erscheinung an der Kathodenoberfläche zusammen:

An Kathoden mit reichen Verunreinigungen durch Oxyde kann man in den Kornfeldern ringförmige Vertiefungen beobachten. Ihre Entstehung dürfte gleichfalls nur auf diese Unreinigkeiten und Oxydeinschlüsse zurückzuführen sein; denn ein Zeichen, daß solche Verunreini-

Fig. 19. Silberkathode. Vergrößerung 220fach.

gungen an der Oberfläche vorhanden sind, ist das goldgelbe Flimmern an der Kathode.

Bei reinen Metallen ist es nicht vorhanden, bei nur an der Oberfläche verunreinigtem Metall verschwindet es im Laufe der Glimmentladung.

Zwei Mikrophotographien (Fig. 16 u. 17) zeigen diese Vertiefungen an zwei verschiedenen Kathodenoberflächen.

Weiter läßt sich durch Versuche nachweisen, daß bei genügender Geschwindigkeit die Gasionen auch in das Kristallgitter eines Kornfeldes eindringen. Dieses Eindringen von Gasionen in die Kathode hat zur Folge, daß in gleicher Weise wie in den Spalten zwischen den Korngrenzen im Kristallit selbst ein hoher Druck entsteht, der bei genügender Größe den Anlaß zu intergranularen Rissen und Brüchen gibt.

An der Wismutkathode (Fig. 17) läßt sich an mehreren Kornfeldern gut erkennen, wie die betreffenden Kristallite durch den durch die hineingeschossenen Gasionen entstandenen Druck an den Gleitflächen auseinandergesprengt sind.

Eine Eisenkathode (Fig. 18), die bei einem Kathodenfall von 3000 Volt zerstäubt wurde, gibt ein Beispiel dafür, daß die Risse auch unregelmäßig einen Kristalliten durchsetzen können. Wie diese Brüche sich ausbilden, wann sie entstehen, wird natürlich auch von der Natur des Kathodenmaterials abhängen.

Gleichzeitig tritt bei einer solch hohen Beanspruchung der Kathode auch bei intensiver Kühlung der Rückseite sehr leicht ein Schmelzen der Oberflächenschicht ein, so daß allmählich die Grenzschichten verschwinden und die einzelnen Kornfelder ineinander übergehen.

Dieser Vorgang ist bei der in Fig. 19 abgebildeten Silberkathode im Anfangsstadium gut zu sehen.

Fig. 20.
Querschnitt durch eine Silberkathode. Vergrößerung 220fach.

Auch die Eisenkathode ist an der Oberfläche geschmolzen, so daß ein Kristallgefüge schon nicht mehr erkennbar ist.

Bei längerer starker Beanspruchung der Kathode tritt an der Oberfläche des Metalls eine feine Spitzenbildung ein, wie sie in der Fig. 20 dargestellt ist.

Eine ähnliche Erscheinung hatte schon Hittorf[1]) im Jahre 1884 an Aluminiumkathoden beobachtet.

Wie diese Spitzen entstehen, konnte noch nicht festgestellt werden. Die Auflockerung und Spitzenbildung ist eine der Schwierigkeiten, die bei den Dauerversuchen mit Magnetfeld auftreten, da diese Versuche nur dann einwandfrei gelingen, wenn die Kathodenfläche eben ist.

Die Untersuchungen über den Gasinhalt der Kathode. Eine weitere, mit der zuletzt erwähnten verbundene, auffällige Erscheinung an der Kathode sind Risse, die mit der Oberfläche parallel laufen und merkwürdigerweise ziemlich tief unter der Oberfläche liegen. Die Tiefe, in der diese Risse beobachtet werden, beträgt 1 bis 1,5 mm. Fig. 21 zeigt die Aufnahme des Randes einer Silberkathode, bei der ein ganzes Stück von der Dicke eines Millimeters durch den deutlich sichtbaren Spalt von dem übrigen Teil getrennt ist. Die Kathode war im Vakuum hergestellt und dabei völlig entgast worden.

Mit vorhandenen Gaseinschlüssen läßt sich daher diese Erscheinung nicht erklären; man muß vielmehr annehmen, daß ein Teil der Wasser-

[1]) W. Hittorf, Wied. Ann. **21**, 126, 1884.

stoffionen seine Energie nicht an der Oberfläche abgibt, sondern in die Kathode tiefer eindringt und bei genügend hohem Druck das Metall auseinanderreißt.

Wie schon erwähnt, sollen die Gasionen $\sim$ 0,001″ in die Kathode eindringen. Man muß nach dem vorhergehenden Versuch diese Angabe aber so einschränken, daß Gasionen im Kristallit ungefähr diese Tiefe

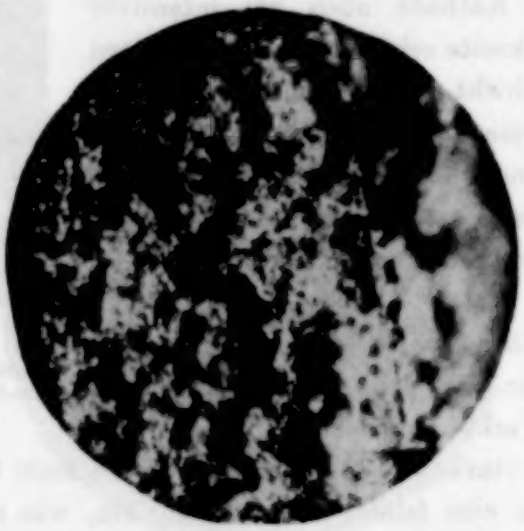


Fig. 21. Silberkathode. Vergrößerung 15fach.

erreichen; denn zwischen den Kristalliten vermögen die Ionen bedeutend weiter vorzudringen. Ein weiterer Versuch wird dies noch deutlicher zeigen.

Die Anordnung ist in Fig. 22 dargestellt.

Die Kathode besteht aus einem Messingklotz mit einer Längsbohrung, die auf einer Seite in ein Loch von 1 mm Durchmesser ausläuft. Auf dieses Loch ist ein Kupferblech von 0,05 mm Dicke hart aufgelötet. An derselben Seite wird später eine Kugel mit Anode aufgekittet. Die andere Seite der Bohrung ist mit einer Spektralröhre verschlossen. Das Kupferblech wird so lange unter gleichzeitigem Evakuieren der Spektralröhre auf 600 bis 700° C erhitzt, bis keine Gase mehr frei werden.

Dann wird die Spektralröhre abgeschmolzen.

Nach dem Aufkitten der Kugel mit Anode wird der Zerstäubungsraum mit Wasserstoff gefüllt und nach 24 Stunden untersucht, ob kein Wasserstoff durch das Kupferblech diffundiert ist. Ist im Hochvakuumraum keine Änderung bemerkbar, dann wird bei einem Druck von 0,001 mm ein Strom von 15 mA durch den Zerstäubungsraum geschickt.

Nach 20 Minuten war der Druck in der Spektralröhre auf 1 mm gestiegen.

Die Beobachtung der Entladungserscheinung in der Spektralröhre ergab die Linien des bei der Zerstäubung verwendeten Restgases (einmal Wasserstoff, das andere Mal Stickstoff).

Die Hohlräume zwischen den Metallkörnern des Kupferbleches wurden während der kurzen Versuchsdauer so beträchtlich erweitert, daß der Wasserstoff langsam vom Zerstäubungsraum in den Hohlraum diffundieren konnte.

Auch nach dem Versuch war das Kupferblech noch durchlässig, ein Zeichen, daß die Auflockerung bestehen bleibt.

Die Apparatur, in der sich Metalle zur Untersuchung eingeschlossener Gase schnell im Vakuum schmelzen lassen und die der Entgasung des Kathodenmaterials diente, sei kurz beschrieben.

Das Wesentliche ist aus Fig. 23 zu erkennen. Ein durchsichtiges Quarzrohr ist in einer weiten Glasröhre befestigt, die sich evakuieren und von der Pumpe abschmelzen läßt. Zur Beobachtung der frei werdenden Gase ist eine Spektralröhre angeschmolzen. Die Glasröhre kann in eine wassergekühlte Kupferspirale eingeschoben werden, durch die ein Hochfrequenzstrom von 120000 Wechseln pro Sekunde (und 12 Kilowatt) geschickt wird.

Durch die entstehenden Wirbelströme kommt das Metall in einigen Sekunden zum Schmelzen. Zur Beobachtung kann man nahe herangehen, da die ganze Apparatur außen kalt bleibt.

Wenn man in diesem Vakuumofen eine Kathode, die lange dem Bombardement der positiven Wasserstoffionen ausgesetzt war, schnell zum Schmelzen bringt, so kann man sogar beobachten, daß winzige Bläschen an die Oberfläche des Metalls kommen.

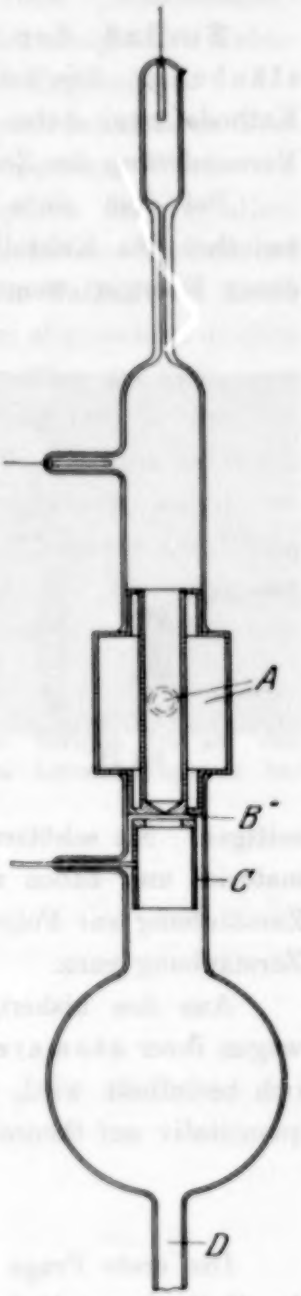


Fig. 22.
A Wasserkühlung.
B Kupferblechkathode.
C Anode.
D Pumpansatz.

Auch Kingdon und Langmuir und viele andere haben, wie schon erwähnt, beobachtet, daß beim Zerstäuben der Kathode die Röhren

schnell hart werden. Bush und Smith insbesondere haben auf ähnliche Weise festgestellt, daß ein großer Teil des Gases in der Kathode steckt.

Einfluß der vorbesprochenen Vorgänge auf die Zerstäubung. Die mikroskopische Beobachtung zeigt, daß man an der Kathode zwei Arten von Vorgängen unterscheiden kann, die beide eine Verminderung der Zerstäubung zur Folge haben.

Bei dem einen Vorgang dringen durch die kapillaren Spalten zwischen den Kristalliten wie auch in den Kristalliten selbst Ionen ein, deren Energie, wenn sie in zu großer Tiefe abgegeben wird, für die Sekundäremission verloren geht. Gleichzeitig ist durch diese Versuche bewiesen, daß die vorher entgaste Kathode während des Zerstäubens erhebliche Gasmengen wieder aufnimmt. Die Zuverlässigkeit der Messung des Gewichtsverlustes muß daher stark bezweifelt werden, falls nicht vor der Wägung die Kathode wieder entgast worden ist.

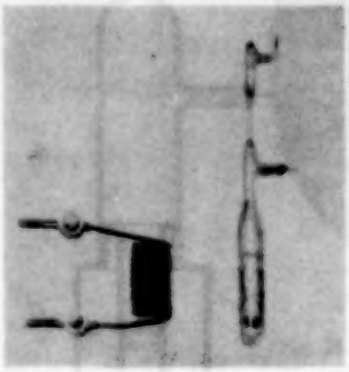


Fig. 23.

Der andere Vorgang wird verursacht durch die Verunreinigungen des Metalls selbst und auch der Metalloberfläche. Solche Verunreinigungen lassen sich selten ganz beseitigen. Sie schützen, solange sie nicht verdampft sind, das Kathodenmaterial und haben nur an den Rändern des Einschlusses eine erhöhte Zerstäubung zur Folge. Ein gleichmäßiger Oxydüberzug verhindert die Zerstäubung ganz.

Aus den bisherigen Versuchen ist zu sehen, daß die Zerstäubung wegen ihrer atomaren Natur durch viele Nebenerscheinungen wesentlich beeinflußt wird, die in ihrer Mehrzahl derart sind, daß ihr Einfluß quantitativ auf theoretische Weise schwerlich zu erfassen ist.

Zusammenfassung.

Die erste Frage nach Größe, Ladung und Geschwindigkeit der bei der Kathodenzerstäubung emittierten Teilchen wird auf Grund experimenteller Untersuchungen wie folgt beantwortet:

1. Die emittierten Teilchen sind ungeladene Atome.
2. Im Glimmlicht können sie irgend eine Ladung annehmen.
3. Durch die Anordnung war es möglich, die Größenordnung der Geschwindigkeit durch magnetische Ablenkung zu bestimmen. Der Wert

liegt in der Größenordnung der Geschwindigkeit von verdampfenden Atomen.

Arthur v. Hippel[1]) kommt in seiner Arbeit „Kathodenzerstäubungsprobleme“ auf Grund einer indirekten spektroskopischen Untersuchung in bezug auf Größe und Ladung zu gleichen Ergebnissen.

Die Untersuchungen über die zweite Frage nach sekundären Vorgängen an der Kathode, die die Abweichungen gemessener Werte von theoretisch berechneten erklären sollten, haben ergeben, daß vor allem die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode einen gewissen Einfluß auf die zerstäubte Menge hat, und daß die Oberfläche der Kathode im Laufe des Versuchs sich in mannigfacher Weise ändert. Im allgemeinen dürften daher die Messungen den errechneten Werten gegenüber zu klein ausfallen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Konen in Bonn, der mir dieses interessante Thema und die Anregungen zu diesen Arbeiten gab, sowie Herrn Generaldirektor Dr. Zapf, Leiter der Firma Felten & Guilleaume, Carlswerk, Köln-Mülheim, der mir großzügig die Möglichkeit gewährte, alle Arbeiten im Laboratorium des Werkes auszuführen, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

[1]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**, 675, 1926. Im übrigen sei auf den Bericht von Kohlschütter verwiesen, ferner auf die Literaturangaben bei Güntherschulze.

Notiz zu den Grundlagen der Dispersionstheorie von E. Schrödinger.

Von V. Bursian in Leningrad.

(Eingegangen am 19. November 1926.)

Es wird gezeigt, daß die relativistische Verallgemeinerung der Gleichung von Schrödinger unmittelbar als Grundlage für die Berechnung von zeitlich variablen Störungen dienen kann und die Gleichung für die Störungskorrektion durch eine Lichtwelle in relativistischer Verallgemeinerung liefert. Außerdem wird gezeigt, daß die Möglichkeit, die durch die Lichtwelle verursachte Störung durch ein skalares, von der Zeit abhängiges Potential zum Ausdruck zu bringen, auf eine Vernachlässigung zurückgeführt werden kann, welche ganz analog der Vernachlässigung der vom magnetischen Vektor der Lichtwelle auf das schwingende Elektron ausgeübten Kraft ist.

Um die Grundlage für die Berechnung von Störungen durch eine zeitlich veränderliche Ursache nach seiner neuen Mechanik zu schaffen, sieht sich Herr Schrödinger[1]) genötigt, die Wellengleichung bzw. die Amplitudengleichung zu verallgemeinern, wobei als ein möglicher Weg die Erhöhung der Ordnung der Gleichung auf 4 betrachtet wird. Für die wirkliche Rechnung wird aber eine andere Verallgemeinerung benutzt, welche wohl am einfachsten aus der Hamiltonschen P. D.

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H\left(\frac{\partial W}{\partial x}, x, t\right) = 0$$

auf formalem Wege erhalten werden kann, wenn man die für kartesische Koordinaten eindeutige Operatorregel

$$p_x = \frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$$

durch Einführung des Operators

$$-E = \frac{\partial W}{\partial t} \rightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

ergänzt und die Gleichung in der bekannten Operatorgestalt schreibt:

$$[H - E, \psi] = 0.$$

Nun liegt aber in der relativistisch-magnetischen Fassung der Schrödingerschen Gleichung, welche von O. Klein, V. Fock[2]) und

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926. Vierte Mitteilung.

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; V. Fock, ZS. f. Phys. **38**, 242, 1926; **39**, 226, 1926.

E. Schrödinger [l. c. Gleichung (36)] aufgestellt worden ist, eine Gleichung vor, welche beliebige zeitlich veränderliche elektromagnetische Felder zu berücksichtigen gestattet, und daher ohne weiteres als Grundlage der Dispersionstheorie verwendet werden kann.

Setzt man in die Gleichung

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{4\pi i e}{hc}\left(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi + \frac{\varphi}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{4\pi^2}{h^2}\left[m_0^2 c^2 + \frac{e^2}{c^2}(\mathfrak{A}^2 - \varphi^2)\right]\psi = 0 \qquad (1)$$

die Potentiale:

$$\varphi = \varphi_0 + \varepsilon\varphi', \qquad \mathfrak{A} = \varepsilon\mathfrak{A}'$$

ein, wo φ_0 das elektrostatische Potential des ungestörten Problems und $\varepsilon\varphi'$, $\varepsilon\mathfrak{A}'$ die Potentiale des störenden Feldes sind, so erhält man:

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{4\pi i e}{hc^2}\varphi_0\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{4\pi^2}{h^2}\left(m_0^2 c^2 - \frac{e^2}{c^2}\varphi_0^2\right)\psi = \varepsilon\left\{\frac{4\pi i e}{hc}\left(\mathfrak{A}'\,\mathrm{grad}\,\psi + \frac{\varphi'}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \frac{8\pi^2 e^2}{h^2 c^2}\varphi_0\varphi'\psi\right\} + 0(\varepsilon^2). \qquad (2)$$

Bei der weiteren Rechnung wollen wir uns möglichst eng an die von Schrödinger befolgte Methode anschließen. Bei $\varepsilon = 0$ haben wir das ungestörte Problem, welches die Eigenwerte E_s und die dazugehörigen Lösungen ψ_s^0 haben soll:

$$\psi_s^0 = \psi_{s_0}^0 e^{-\frac{2\pi i E_s}{h}t}. \qquad (3)$$

Für die Gleichung (2) wird der Ansatz

$$\psi_s = \psi_s^0 + \varepsilon w_s$$

gemacht, und nach Einsetzen in (2) für die Störung in erster Näherung die Gleichung

$$\Delta w_s - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 w_s}{\partial t^2} - \frac{4\pi i e}{hc^2}\varphi_0\frac{\partial w_s}{\partial t} - \frac{4\pi^2}{h^2}\left(m_0 c^2 - \frac{e^2}{c^2}\varphi_0^2\right)w_s = \frac{4\pi i e}{hc}\left(\mathfrak{A}'\,\mathrm{grad}\,\psi_s^0 + \frac{\varphi'}{c}\frac{\partial\psi_s^0}{\partial t}\right) - \frac{8\pi^2 e^2}{h^2 c^2}\varphi_0\varphi'\psi_s^0 \qquad (4)$$

erhalten. Die Störungspotentiale der Lichtwelle wollen wir nach Schrödinger proportional zu

$$\cos 2\pi\nu t = \tfrac{1}{2}(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \qquad (5)$$

ansetzen; ferner wollen wir rechts den Ausdruck für $\frac{\partial \psi_s^0}{\partial t}$ aus (3) einsetzen, wobei wir den Eigenwert E_s in E_s', Termwert, und $m_0 c^2$, die Ruhenergie, aufspalten wollen:

$$\frac{\partial \psi_s^0}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h}(E_s' + m_0 c^2)\,\psi_s^0. \tag{6}$$

Indem wir nun w_s als Summe zweier Glieder

$$w_s = w_{s+}\, e^{-2\pi i \frac{(E_s' + m_0 c^2 + h\nu)}{h} t} + w_{s-}\, e^{-2\pi i \frac{(E_s' + m_0 c^2 - h\nu)}{h} t} \tag{7}$$

ansetzen, genügen wir der Gleichung (4), indem wir die Funktionen w_{s+} und w_{s-} aus folgender Doppelgleichung bestimmen, welche nach einer kleinen Umrechnung aus (4) und Benutzung von (5), (6) und (7) erhalten werden kann.

$$\Delta w_s + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E_s' - e\varphi_0 \pm h\nu)\left(1 + \frac{E_s'' - e\varphi_0 \pm h\nu}{2 m_0 c^2}\right) w_s$$
$$= \frac{4\pi^2 m_0}{h^2} e\varphi_0'\left(1 + \frac{E_s' - e\varphi_0}{m_0 c^2}\right)\psi_{s_0}^0 + \frac{2\pi i e}{h c}\,\mathfrak{A}_0' \operatorname{grad} \psi_{s_0}^0. \tag{8}$$

Der Ansatz (5) ist eigentlich nicht ganz richtig; er müßte z. B. für das skalare Störungspotential lauten:

$$\varphi' = \varphi_0' \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)$$
$$= \frac{\varphi_0'}{2}(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) - \frac{\varphi_0'}{2}\cdot\frac{2\pi i x}{\lambda}(e^{2\pi i\nu t} - e^{-2\pi i\nu t}) + \cdots$$

Infolgedessen sind die zwei Gleichungen, in welche die Doppelgleichung (8) zerfällt, um Glieder von der Größenordnung x/λ verschieden. In der klassischen Dispersionstheorie pflegt man solche Glieder zu vernachlässigen, indem man die Schwingungsamplitude als klein gegen die Wellenlänge betrachtet. Ihre Berücksichtigung ist wesentlich für die Theorie der natürlichen Rotationspolarisation. In der Schrödingerschen Theorie muß man allerdings die Funktion ψ im ganzen Raume kennen; da aber die Eigenfunktionen für die hauptsächlich in Betracht kommenden Eigenwerte kleiner Ordnungszahl nur innerhalb der üblichen Atomdimensionen endliche Werte haben, und in den weiteren Rechnungen nur Integrale über Produkte von w_s mit diesen Eigenfunktionen eine physikalische Rolle spielen, so wird man aus demselben Grunde wie in der klassischen Theorie diese Vernachlässigung einführen können.

Die Größen $E_s' - e\varphi_0 \pm h\nu$ und $E'' - e\varphi_0$ sind bekanntlich sehr klein im Vergleich zur Ruhenergie $m_0 c^2$; die entsprechenden Quotienten

in (8) sind also die Relativitätskorrektionen zur nichtrelativistischen Gleichung:

$$\Delta w_s + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E_s' - e\varphi_0 \pm h\nu)\, w_s = \frac{4\pi^2 m_0}{h^2} e\varphi_0' \psi_{s_0}^0 + \frac{2\pi i e}{hc} \mathfrak{A}_0' \operatorname{grad} \psi_{s_0}^0. \quad (9)$$

Diese Gleichung ist bis auf das letzte Glied rechts mit der Gleichung [(13) l. c.] bei Schrödinger im wesentlichen identisch.

Nun wird in der klassischen Theorie noch eine Vernachlässigung eingeführt: man überzeugt sich, daß bei Amplituden von Atomdimensionen und optischen Frequenzen die magnetische Lorentzkraft des erregenden Feldes gegenüber der elektrischen zu vernachlässigen ist, wobei es auf die Kleinheit des Verhältnisses der Geschwindigkeit des Elektrons zur Lichtgeschwindigkeit ankommt. In unserem Falle liegt die Sache insofern verwickelter, als in der Gleichung (9) nicht die Feldstärken, sondern die Potentiale selbst auftreten. Bekanntlich bleibt das elektromagnetische Feld invariant gegenüber einer Transformation der Potentiale von der Gestalt:

$$\mathfrak{A}^* = \mathfrak{A} + \operatorname{grad} f, \quad \varphi^* = \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \quad \Delta f - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \quad (10)$$

mit im übrigen willkürlicher Funktion $f(x\,y\,z\,t)$; unsere Ausgangsgleichung (1) hingegen nicht; es hat aber schon V. Fock (l. c.) darauf hingewiesen, daß die mit $\mathfrak{A}^*$ und φ^* gebildete Gleichung (1) die Lösung

$$\psi^* = \psi\, e^{\frac{2\pi i e f}{hc}}$$

hat, wenn ψ die Lösung der ursprünglichen Gleichung (1) war. Da nun, wie es jetzt festzustehen scheint, eine physikalische Bedeutung nur Größen von der Gestalt $\psi\bar{\psi}$ bzw. $\psi^*\bar{\psi}^*$ zukommt, so sind die physikalisch wesentlichen Resultate der Theorie von der Wahl der Potentiale innerhalb der Transformationsgruppe (10) unabhängig.

Wir wollen, um eine Übereinstimmung mit den weiteren Rechnungen von Schrödinger zu erzielen, das skalare Potential der in der z-Richtung linear polarisierten Lichtwelle, deren elektrische Amplitude F sein soll, in der Gestalt

$$\varphi' = -z \cdot F \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)$$

ansetzen. Man überzeugt sich leicht, daß das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_x' = -zF\cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right), \quad \mathfrak{A}_y' = \mathfrak{A}_z' = 0$$

sein muß. Bilden wir nun das Verhältnis des zweiten Gliedes zum ersten der Gleichung (9) rechts, so erhalten wir

$$\frac{ih}{2\pi c m_0} \operatorname{grad}_x \log \psi^0_{s_0} = -\frac{h}{2\pi i m_0 c} \frac{\partial}{\partial x} \log \psi^0_{s_0}. \tag{11}$$

Greifen wir dann zum Zwecke der Abschätzung auf die „Strahlenmechanik" zurück, so ist

$$\log \psi^0_{s_0} = \frac{2\pi i}{h} W_s,$$

wo W_s die punktmechanische zeitfreie Wirkungsfunktion ist. Unter Vernachlässigung der Relativitätskorrektion ist also

$$\frac{\partial \log \psi^0_{s_0}}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h} \frac{\partial W_s}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h} p_x^{(s)} = \frac{2\pi i m_0 \mathfrak{v}_x^{(s)}}{h},$$

wo $\mathfrak{v}_x^{(s)}$ die x-Komponente der Geschwindigkeit des Elektrons auf der s-ten Quantenbahn bedeutet. Das betrachtete Verhältnis (11) wird also gleich $\mathfrak{v}_x^{(s)}/c$, oder, da ja die Strahlenmechanik in unserem Falle sicher nicht exakt ist, wenigstens von dieser Größenordnung. Somit gelangen wir in allen Punkten mit derselben Genauigkeit wie in der klassischen Dispersionstheorie zu der Gleichung [(13) l. c.] von Schrödinger:

$$\Delta w_s + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E'_s - e\varphi_0 \pm h\nu) w_s = \frac{4\pi^2 m_0}{h^2} e \varphi_0' \psi^0_{s_0} \tag{12}$$

mit

$$\varphi_0' = -\varepsilon F.$$

Selbstverständlich können wir zum Schluß die Größen w_s, φ', $\mathfrak{A}'$, F selbst als klein betrachten und $\varepsilon = 1$ setzen.

Die im vorstehenden mitgeteilten Rechnungen zeigen, daß bis auf eine Relativitätskorrektion die Störungsrechnung, ausgehend von der relativistischen Gleichung, zu demselben Resultat führt wie die nichtrelativistische Gleichung, welche Schrödinger zum Ausgangspunkt seiner Rechnung macht. Man kann auch zeigen, daß eine derartige Gleichung durch einen Grenzübergang aus der relativistischen Gleichung (1) erhalten werden kann. Man setze in Gleichung (1)

$$\psi = \psi^* e^{-\frac{2\pi i m_0 c^2 t}{h}}$$

Dann findet man für ψ^* die Gleichung:

$$\Delta\psi^* - \frac{4\pi i m_0}{h} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} e\varphi\psi^* - \frac{4\pi i e}{hc} \mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi^*$$
$$- \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} + \frac{4\pi i e}{h} \varphi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2} (\mathfrak{A}^2 - \varphi^2) \psi^* \right) = 0.$$

Die ersten drei Glieder bilden im wesentlichen die linke Seite von Schrödingers Gleichung [(4″) l. c.]; das nächste vervollständigt sie in bezug auf die Berücksichtigung des magnetischen Feldes und würde z. B. für eine nichtrelativistische Behandlung des Zeemaneffekts ausreichen; man überzeugt sich ferner leicht, wenn man z. B. einen statischen Fall betrachtet, die letzten, durch c^2 dividierten Glieder zunächst fortläßt und dann das Resultat in die Klammer einsetzt, daß diese Glieder gerade die Relativitätskorrektion liefern. Wir möchten somit die Gleichung

$$\Delta\psi^* - \frac{4\pi i m_0}{h}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} e\varphi\psi^* - \frac{4\pi i e}{hc}\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi^* = 0$$

als folgerichtige nichtrelativistische Näherungsgleichung für beliebige zeitlich veränderliche Felder ansehen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die ultrarote Absorption von Farbgläsern und Salzlösungen.

Von **Th. Dreisch** in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. — (Eingegangen am 20. November 1926.)

Die ultrarote Absorption einer Anzahl Farbgläser und Salzlösungen wird verglichen. Die Absorptionsbanden der Gläser und der entsprechenden Lösungen haben die gleiche Form und Lage, soweit die Bildung des färbenden Komplexes nicht gestört wird. Es ist möglich, aus dem ultraroten Spektrum von Farbgläsern die Art des färbenden Metallsalzes zu erkennen.

Im Ultraroten unterhalb $2\,\mu$ treten bei festen Kristallen und bei Salzlösungen vielfach Banden auf, die durch den Metallgehalt des Salzes verursacht werden. Derartige Banden sind bisher nur bei solchen Salzen festgestellt worden, die farbige Ionen bilden, die also auch im Sichtbaren absorbieren. In einzelnen Fällen liegt das Maximum der Bande überhaupt im Sichtbaren, und im Ultraroten tritt nur geringe oder keine Absorption auf.

In der vorliegenden Arbeit wurde außer der ultraroten Absorption einer Anzahl derartiger Metallsalze in wässeriger Lösung auch die Absorption einiger Farbgläser untersucht, wodurch ein Vergleich der Spektren der Lösungen und der Gläser möglich wurde. Es wurden nur solche Farbgläser untersucht, die durch Zusatz eines Metalloxyds zur Schmelze hergestellt worden waren, bei denen also das Metall nicht in kolloidalem Zustand, sondern als chemische Verbindung auftritt. Durch Zusatz eines Metallsulfids gefärbte Gläser kamen für die vorliegende Untersuchung auch nicht in Frage.

Die Untersuchung der Gläser wurde durch den Umstand vereinfacht, daß gewöhnliche Gläser (also solche, die kein Metall enthalten, das farbige Ionen bildet) unter $2\,\mu$ völlig durchlässig sind. Die anionischen Eigenfrequenzen beginnen erst bei längeren Wellen [1]).

Die Apparatur war die schon früher ausführlich beschriebene [2]) (Spiegelspektrometer, Voegesches Thermoelement, Paschensches Eisengalvanometer). Als Prisma diente ein Flußspatprisma mit einem brechenden Winkel von $60^0\,0'\,17''$, einer Basisdicke von 5,5 cm und 5 cm Höhe.

---

[1]) Nähere Angaben hierüber erfolgen in einer in Kürze erscheinenden Arbeit.

[2]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.

Es wurden folgende Gläser untersucht (vgl. Tab. 1):

Tabelle 1.

Bezeichnung	Art	Farbe	Dicke in mm	Hersteller
1	Eisenoxydulglas	grün	2,05	—
2	„	„	2,00	—
3	„	„	2,07	—
4	Grauglas mit Eisenoxydulgehalt	grauviolett	2,06	—
5			1,90	—
6			2,07	—
431III	Kupferglas	grün	3,6	Schott
O 2742	„	blau wie Kupfersulfat	3,4	
O 3108	Chromglas	gelbgrün	4,08	
424III	Kobaltglas	blau	2,9	
450III	Nickelglas	dunkelviolett	3,95	
440III	„	hellgelbbraun	3,3	
454III	Uranglas	hellgelb	14,0	

Außerdem wurden acht Didymgläser der Sendlinger optischen Glaswerke untersucht. Die benutzte Schichtdicke betrug 7,9 bis 10 mm.

Die untersuchten Lösungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Salz	Konzentration	Bemerkungen
Ferrosulfat	1 Mol.	
Ferroammoniumsulfat	200 g/l	mit Schwefelsäure angesäuert
„	gesättigt	
Ferrichlorid	konzentriert	
Kupfersulfat	1 Mol.	
„	0,05 Mol.	
Kupferchlorid	1 Mol.	
„	0,05 Mol.	
Chromisulfat	20,0 g/l	
Kobaltchlorür	1 Mol.	
„	0,5 „	in Salzsäure gelöst
Nickelchlorür	1 „	
Uranylnitrat	620 g/l	
„	394 g/l	in 96 Proz. Alkohol gelöst

Die Gläser wurden nicht gegen Kompensationsscheiben gemessen, sondern die Reflexionsverluste beim Zeichnen der Kurven berücksichtigt. Der geringe Fehler, der dadurch entsteht, daß die Reflexionsverluste durchweg mit 10 Proz. angenommen wurden, fällt nicht so sehr ins Gewicht, da bei der vorliegenden Arbeit der Hauptwert auf die Lage und Form der Maxima gelegt wurde.

Zur Messung der Lösungen wurden Tröge von 10, 5 und 2 mm Schichtdicke benutzt. In dem Gebiet, wo Wasser stark absorbiert, wurde mit einer Schichtdicke von 0,9 mm gearbeitet, die durch Einlegen

von 1,1 mm dicken Glasplatten in die 2 mm dicken Tröge hergestellt wurde. Die molaren Kupfersulfat- und Kupferchloridlösungen wurden in einem Trog von 0,72 mm gemessen. Bei der Messung wurden stets (außer beim Kupfersulfat und Kupferchlorid) zwei gleichdicke Tröge benutzt, von denen der eine die Lösung und der andere das Lösungsmittel enthielt. Tröge und Farbgläser befanden sich in einem beweglichen Halter, so daß es möglich war, sie bei derselben Teilkreisstellung abwechselnd vor den Spalt zu bringen.

Bei dem meist gebräuchlichen Verfahren, den Verlauf der Absorptionskurven nach Absorptionsprozenten aufzutragen, werden die stärkeren Banden am oberen Rande der Figur zwischen 80 und 100 Proz. zusammengedrängt, so daß man kein genaues Bild über ihre relativen Intensitäten bekommt. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit als Ordinaten die nach der Gleichung

$$k = \log J_0 - \log J$$

berechneten dekadischen Absorptionskoeffizienten für die unter der Figur angegebenen Schichtdicken aufgetragen.

Die Spaltbreite betrug je nach der Stärke der Absorption 0,1 mm (= 1′) bis 0,14 mm, nur in wenigen Ausnahmefällen wurde in den Absorptionsmaximis mit breiterem Spalt gearbeitet. Der Abstand der Meßpunkte betrug 1 Minute.

Ergebnisse der Messungen.

Eisenoxydulsalze. Zunächst wurde das Eisenoxydulglas Nr. 1 durchgemessen. Bereits Sonnefeld[1]) hatte ein Eisenoxydulglas auf seine Eignung als Schutzglas gegen Wärmestrahlen untersucht. Da in dem vorliegenden Falle des anderen Gesichtspunktes halber mit größerer Auflösung und mit einer weit größeren Anzahl Meßpunkte gearbeitet wurde, ergab sich die in derartigen Fällen zu erwartende Änderung der Kurve: (Deutlicheres Hervortreten der Struktur der Kurve, Verlagerung des Maximums nach der Seite des steileren Anstiegs, Zunahme der Absorption im Maximum, Abnahme im Minimum). Die Eisenoxydulbande hatte ihr Maximum bei 1,07 μ, was mit dem von Coblentz[2]) bei einigen Gläsern gefundenen Wert 1,1 μ gut übereinstimmt. Das Absorptionsmaximum scheint feinere Struktur zu besitzen, vor allem zeigte sich ein schwächeres Nebenmaximum bei 0,95 μ (Fig. 1). Mit steigenden Wellen-

[1]) A. Sonnefeld, Zentral-Ztg. f. Opt. u. Mech. **44**, 187, 1923.
[2]) W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, 1918.

längen nimmt die Absorption des Eisenoxyduls fortwährend ab, bis bei 2,6 μ die weitere Abnahme durch den Beginn der Absorption des Grundglases verdeckt wird.

Weiter wurden noch fünf Farbgläser untersucht. Nähere Angaben über dieselben siehe in Tabelle 1. Alle zeigten bis 2,6 μ einen völlig gleichartigen Verlauf der Absorption, nur die Stärke der Absorption war verschieden. Hieraus ließ sich unschwer erkennen, daß auch diese fünf Gläser Eisenoxydul als färbende Substand enthielten. Nur zwei der Gläser hatten die durch das Eisenoxydul hervorgerufene grüne Farbe, die ja auch Nr. 1 aufwies, die anderen drei dagegen waren grauviolett. Es ist also anzunehmen, daß die letzteren durch Zusatz einer im Sichtbaren absorbierenden, aber im Ultraroten durchlässigen Substanz umgefärbt waren. Um festzustellen, ob das Eisenoxydul oder die zweite Substanz bei längeren Wellen absorbiere, wurden alle sechs Gläser bis 4,1 μ durchgemessen. Hierbei zeigte sich, daß der Verlauf der Absorption bei allen diesen Gläsern der gleiche war, die Kurven fielen sogar teilweise zusammen, sonst war die Stärke der Absorption etwas verschieden, indem die Gläser mit geringerem Eisenoxydulgehalt schwächer absorbierten und indem die Graugläser die entsprechenden grünen an Undurchlässigkeit übertrafen, trotzdem, der Bande bei 1,1 μ nach zu schließen, bei ihnen der Eisenoxydulgehalt geringer war. Man kann deshalb annehmen, daß die Verschiedenheiten, die hier auftreten, durch geringe Abweichungen in der Zusammensetzung des Grundglases hervorgerufen wurden.

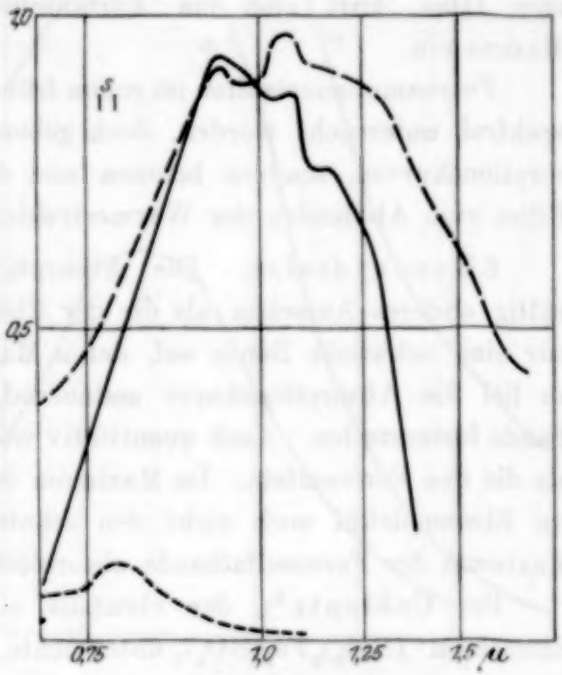


Fig. 1. Eisensalze.
— — — Eisenoxydulglas Nr. 1.
——— $FeSO_4$ 5 mm, 1 mol.
- - - - - $FeCl_3$ 10 mm, konz.
s = Spaltbreite.

Weiterhin wurden zwei Eisenoxydulsalze in wässeriger Lösung untersucht, nämlich Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat (Mohrsches Salz). Die Konzentrationen gehen aus Tabelle 2 hervor. Die Lösungen waren blaßgrün. Während Ferroammoniumsulfat beständig war, mußte

die Ferrosulfatlösung unmittelbar nach der Herstellung durchgemessen werden, da sie sehr rasch trübe wurde. Die Banden lagen in beiden Lösungen gleich. Was die Intensität anbetrifft, so absorbiert das Ferrosulfat (bei gleicher Schichtdicke und gleicher Anzahl der im Lichtweg befindlichen Eisenatome) etwa 10 bis 20 Proz. mehr als das Ferroammoniumsulfat. Ebenso wie bei den Gläsern zeigten sich auch hier Andeutungen einer feineren Struktur, nur daß hier das bei 0,95 μ liegende Maximum das bei weitem stärkere war und das Maximum bei 1,07 μ nur sehr schwach auftrat. Durch den Übergang von der wässerigen Lösung zum Glas, tritt also ein Vertauschen der Intensität der beiden Maxima ein.

Ferroammoniumsulfat ist schon früher von Houstoun und Logie[1]) spektral untersucht worden, doch geben die beiden Verfasser keine Absorptionskurven, sondern betonen nur die Brauchbarkeit des Salzes als Filter zum Abblenden der Wärmestrahlen.

Eisenoxydsalze. Die Absorption von Ferrochlorid zeigt ein völlig anderes Aussehen als die der Eisenoxydulsalze (Fig. 1). Es trat nur eine schwache Bande auf, deren Maximum bei 0,83 μ lag. Von da ab fiel die Absorptionskurve andauernd, und bis 1,3 μ war keine neue Bande festzustellen. Auch quantitativ war die Absorption weit schwächer als die des Ferrosulfats. Im Maximum der Eisenchloridbande absorbierte ein Eisenmolekül noch nicht den zehnten Teil der Energie, die es im Maximum der Ferrosulfatbande absorbierte.

Bei Coblentz[2]), der ebenfalls ein Eisenoxydsalz „Ammonium-Eisenalaun" $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_7$ untersuchte, fiel bei einer hochkonzentrierten Lösung von etwa 1,05 μ ab die Absorption mit der des Wassers zusammen, bei einer gesättigten Lösung zeigte sich noch darüber hinaus eine mit zunehmender Wellenlänge abnehmende Absorption. Coblentz fand eine Bande bei 0,85 μ. Die geringe Verschiebung nach längeren Wellen ist darauf zurückzuführen, daß Coblentz nicht gegen Wasser mißt, sondern die Durchlässigkeitskurven von Wasser und Salzlösung auf dasselbe Blatt zeichnet.

Ein Eisenoxydglas wurde nicht untersucht.

Didymsalze. Die Durchmusterung des Spektrums einer Anzahl didymhaltiger Gläser ergab neben Andeutungen von Banden bei kürzeren Wellenlängen zwei Banden bei rund 1,49 μ und 1,9 μ. Beide Banden

[1]) R. A. Houstoun und J. Logie, Phys. ZS. **11**, 672, 1910.
[2]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. **7**, 656, 1911.

waren bisher noch unbekannt. Da bei Didym ein sehr reichhaltiges Glasmaterial vorlag, wurde die Untersuchung desselben einer besonderen Arbeit vorbehalten, die auch der verschiedenartigen Zusammensetzung des Grundglases Rechnung trug. Diese Arbeit wurde im hiesigen Institut durch Herrn Dr. Lueg ausgeführt[1]). Er fand in den Didymgläsern Banden bei 0,744 μ, 0,792 μ, 0,863 μ und 1,4508 bis 1,4948 μ, die gut mit den von ihm im Didymchlorid gefundenen Banden übereinstimmten. Weiter fand er eine Bande bei rund 1,84 μ. Eine Untersuchung von Neodym- und Praseodymchlorid ergab, daß für die Absorption unter 1 μ der Neodymgehalt und für die Absorption bei 1,5 μ der Praseodymgehalt von ausschlaggebender Bedeutung ist.

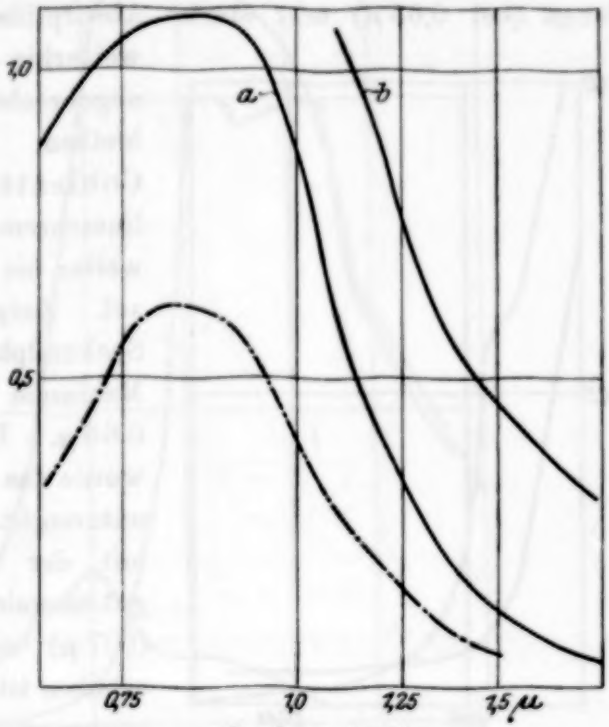


Fig. 2. Kupfersalze
a Glas 431III (grün). *b* Glas O 2742 (blau).
—·—·— $CuSO_4$, 1/2 mol, 0,72 mm.

Kupfersalze. Schon vor längerer Zeit wurden vom Verfasser Kupfersulfat und Kupferchlorid in verschiedenen Konzentrationen mit Quarzprisma untersucht[2]). Hierbei fand sich bei beiden ein Maximum bei 0,82 μ. Coblentz[3]) maß Kupferchlorid, Kupferkaliumchlorid und Kupferacetat gegen Luft. Auch hier zeigte sich ein Absorptionsmaximum zwischen 0,8 und 0,9 μ.

Weiter wurden zwei Kupfergläser untersucht (Fig. 2), das grüne Glas 431III und das hellblaue Glas O 2742 („blau wie Kupfersulfat"). Bei beiden verlief die Absorptionskurve sehr ähnlich, nur war die Absorption des hellblauen Glases erheblich stärker. Von 1,75 μ ab stieg die Absorption mit abnehmender Wellenlänge sehr rasch an. Das Glas

[1]) P. Lueg, ZS. f. Phys. **39**, 391, 1926.
[2]) Siehe R. Mecke und H. Ley, ZS. f. phys. Chem. **111**, 385, 1924.
[3]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. **7**, 658, 1911.

431III wurde auch von Coblentz gemessen [1]), doch war es ihm wegen der sehr starken Absorption nicht möglich, die Wellenlänge des Maximums festzulegen. Seine Kurve bricht bei 0,9 μ ab. In der vorliegenden Arbeit gelang es, auch im Maximum der Bande zu messen, wobei sich für das Maximum als Wellenlänge etwa 0,85 μ ergab. Da das blaue Glas noch stärker absorbierte als das grüne, wurde bei demselben unter 1,1 μ nicht gemessen.

Chromsalze (Fig. 3). Eine Messung von Chromisulfat ergab anfangs (bei 0,65 μ) sehr starke Absorption, die bis 0,75 μ abfiel, um weiterhin bis 1,3 μ, wo die Messung abgebrochen wurde, sehr gering zu bleiben. Nach den Messungen von Coblentz, der Chromsulfat und Kaliumchromalaun untersuchte, tritt auch weiter bis 1,5 μ keine neue Absorption auf. Zsigmondy [2]) findet mit einem Spektralphotometer in Chromglas das Maximum der Absorption bei 0,62 bis 0,65 μ. In der vorliegenden Arbeit wurde das gelbgrüne Chromglas O 3108 untersucht. Die erhaltene Kurve stimmt mit der für Chromsulfat gefundenen gut überein, nur daß sie etwas (um etwa 0,07 μ) nach längeren Wellen verschoben ist. Auch hier trat bis 2 μ keine nennenswerte Absorption mehr auf.

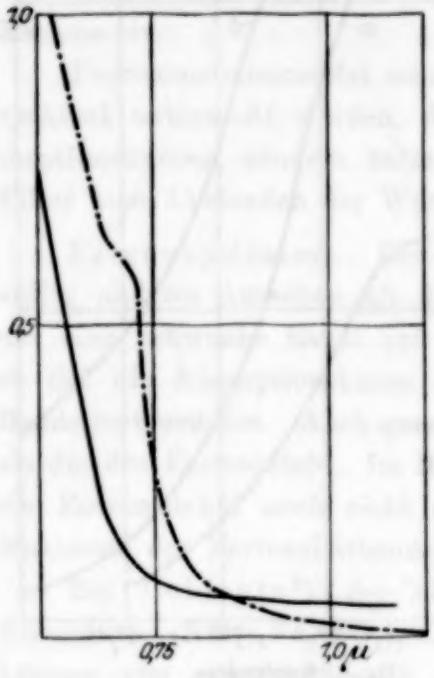


Fig. 3. Chromsalze.
——— $Cr_2(SO_4)_3$, 10 mm.
—·—·— Chromglas.

Kobaltsalze. Kobaltchlorür in wässeriger Lösung absorbiert im Ultraroten nur sehr wenig. Das Maximum der flachen Kurve liegt bei 1,25 μ (Fig. 4). Früher war Kobaltchlorür von Houstoun [3]), Jones und Guy [4]) und Coblentz untersucht worden. Jones und Guy maßen aber nur bis etwa 1,2 μ und Coblentz [5]) maß nicht gegen Wasser. Doch stehen die von ihnen gefundenen Messungen

[1]) W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, 657, 1918.
[2]) R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. (4) **4**, 60, 1901.
[3]) R. A. Houstoun, Phys. Zs. **14**, 424, 1913; Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 521, 1911.
[4]) H. C. Jones und J. S. Guy, Ann. d. Phys. **43**, 594, 1914.
[5]) W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, 1918.

im Einklang mit meinen Ergebnissen. Houstoun maß bis 1,27 μ und vermutete das Maximum bei 1,3 μ.

Färbt man eine Kobaltchlorürlösung durch Zusatz von Salzsäure blau, so ändert sich die Absorption erheblich. Die Bande verschiebt sich nach längeren Wellen und wird erheblich stärker. Bei gleicher

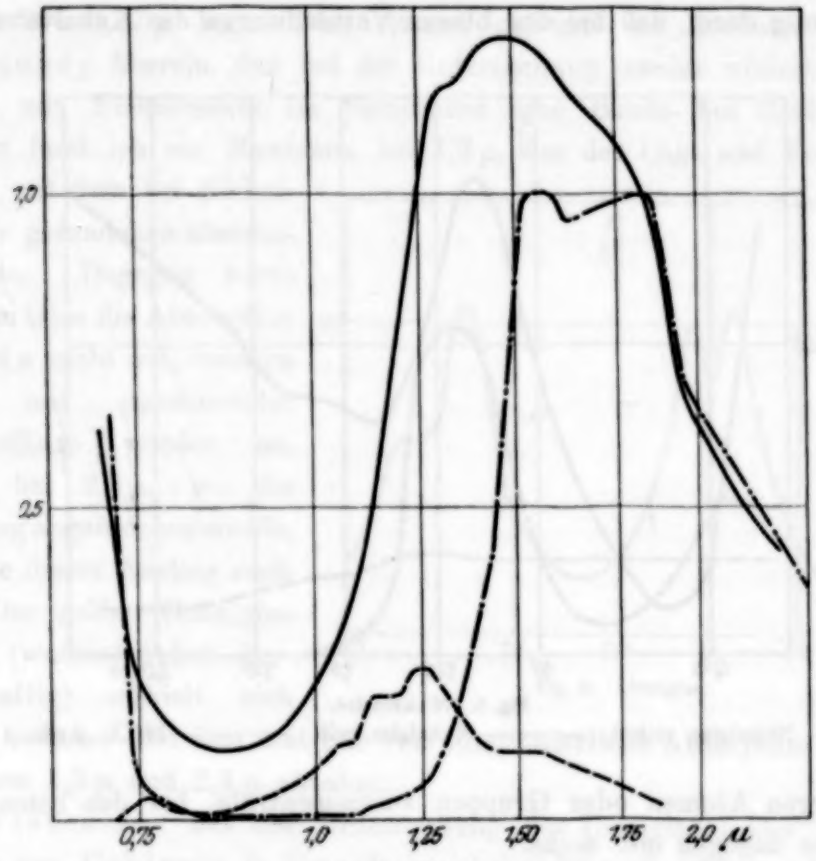


Fig. 4. Kobaltsalze.
——— Kobaltglas. —·—·— $CoCl_2$ in Salzsäure gelöst, 0,9 mm, 0,5 mol.
— — — $CoCl_2$ in Wasser gelöst, 0,9 mm, 1 mol.

Schichtdicke absorbiert im Maximum eine halbmolare Lösung viermal soviel wie eine molare Lösung ohne Salzsäurezusatz in ihrem Maximum. Das sehr breite Maximum erstreckt sich von 1,55 bis 1,9 μ.

Die Untersuchung des Kobaltglases 424[III] ergab einen ähnlichen Verlauf der Kurve (Fig. 4), nur daß das Maximum seinen höchsten Punkt bei 1,5 μ hat und die Bande erheblich breiter ist als bei der Lösung. Eine ähnliche Verschiebung stellen Hill und Howell[1]) auch im Sichtbaren fest, wo Kobaltchlorür in Salzsäure sein Maximum bei viel

[1]) R. Hill und R. O. Howell, Phil. Mag. (6) **48**, 882, 1924.

längeren Wellen hat als Kobaltorthosilikat und die anderen blauen Kobaltverbindungen. Weiter finden Hill und Howell, daß sich die Kobaltsalze nach ihrer sichtbaren Absorption in zwei Gruppen teilen lassen, je nachdem es sich um rote oder um blaue Verbindungen handelt. Die Absorptionskurven für die einzelnen Verbindungen in jeder Gruppe stimmen gut überein. Hill und Howell sehen die Ursache für diese Zweiteilung darin, daß bei den blauen Verbindungen das Kobaltatom mit

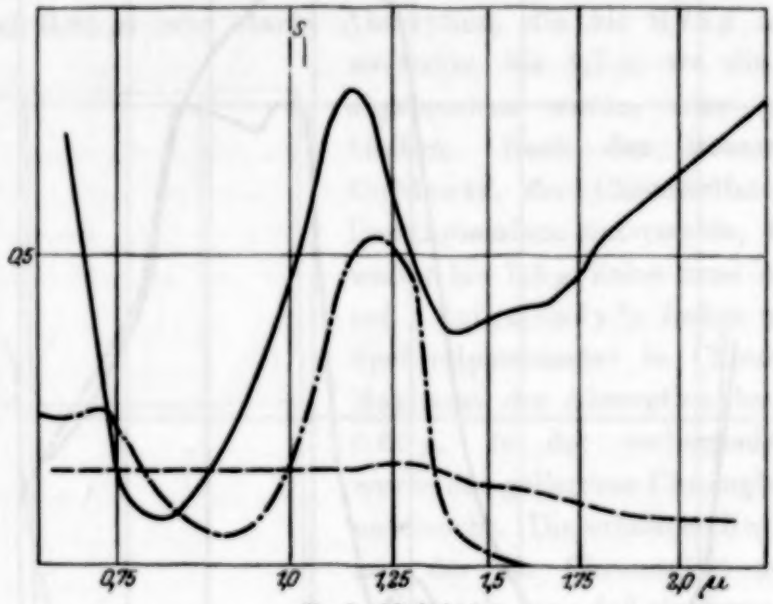


Fig. 5. Nickelsalze.
——— Nickelglas, violett. — — — Nickelglas, gelb. — · — · — $NiCl_2$, 2 mm, 1 mol.

vier anderen Atomen oder Gruppen zusammenträte, bei den roten Verbindungen dagegen mit sechs.

Nickelsalze. Die Absorptionskurve für Nickelchlorür (Fig. 5) zeigt eine Bande bei 0,72 μ, starke Durchlässigkeit bei 0,9 μ und dann eine starke Bande bei 1,2 μ. Zwischen 1,4 und 1,9 μ war keine Absorption mehr nachweisbar. Jones und Guy[1]) fanden bei Nickelchlorür, Nickelsulfat und Nickelnitrat eine Bande bei 0,7 μ und starke Durchlässigkeit bei 0,9 μ und brachen in der Bande bei 1,1 μ wegen der starken Wasserabsorption ihre Messungen ab. Houstoun fand für das Sulfat, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid des Nickels dasselbe, nur daß er die Wellenlänge des Maximums mit 1,21 μ angibt. Auch Coblentz[2]) fand im Sulfat, Nitrat und Acetat die Bande bei 0,7 μ.

[1]) H. C. Jones und J. S. Guy, Ann. d. Phys. **43**, 594, 1914.
[2]) W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, 1918.

Aus allen drei Arbeiten ergibt sich eine sehr große Ähnlichkeit des Absorptionsverlaufs der verschiedenen Nickelsalze, sowohl der Lage, als auch der Stärke der Absorption nach.

Die Untersuchung des violetten Nickelglases 450III (Fig. 5) ergab starke Absorption bei kurzen Wellenlängen (vor 0,7 μ), die früher aufhörte als bei der Nickelchlorürlösung, so daß das Absorptionsminimum bereits bei 0,77 μ lag. Dies stimmt gut mit der Beobachtung von Zsigmondy überein, der bei der Untersuchung zweier violetten Kaligläser mit Nickelzusatz im Sichtbaren eine Bande bei 0,64 μ fand. Weiter fand ich ein Maximum bei 1,2 μ, das der Lage und Form nach genau mit dem bei Nickelchlorür gefundenen übereinstimmte. Dagegen hörte bei dem Glas die Absorption bei 1,3 μ nicht auf, sondern stieg mit zunehmender Wellenlänge wieder an. Auch bei 2,2 μ, wo die Messung abgebrochen wurde, dauerte dieser Anstieg noch an. Das gelbe Nickelglas 440III (wahrscheinlich borsäurehaltig) verhielt sich völlig anders. Bei ihm trat nur eine kontinuierliche Absorption auf, die zwischen 1,3 μ und 2,1 μ abnahm.

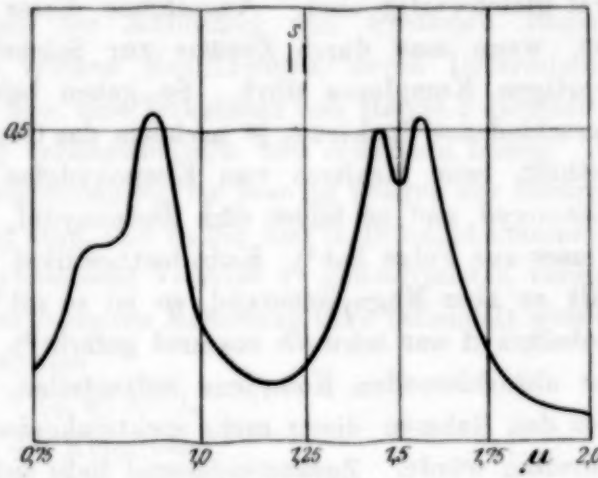


Fig. 6. Uranglas.

Uransalze. Bei der Untersuchung des Uranglases 454III gelang es, die von Coblentz in Urangläsern bei 0,92 und 1,55 μ gefundenen Banden weiter aufzulösen. Vor der auch in der vorliegenden Arbeit bei 0,92 μ gefundenen Bande trat noch eine schwächere Bande bei 0,82 μ auf, und die zweite starke Bande spaltete sich in eine sehr schmale Bande bei 1,44 μ und eine etwas breitere Bande bei 1,55 μ (Fig. 6).

In Uranylnitrat in wässeriger Lösung waren bei 0,5 mm Schichtdicke bis 1,5 μ keine Banden nachweisbar. Auch die Untersuchung mit 96 proz. Alkohol als Lösungsmittel und 2 mm Schichtdicke bis 2 μ war erfolglos. Schließlich wurde eine gesättigte Lösung von Natriumdiuranat in normaler Schwefelsäure in 1 cm Schichtdicke bis 1,2 μ untersucht, ohne daß Absorption auftrat.

Es ist deshalb anzunehmen, daß sich in den Urangläsern, die ja durch Zusatz von Natriumdiuranat zur Schmelze hergestellt werden,

neben oder statt Uranylsalzen ein Komplex bildet, der anders absorbiert als diese. Falls das Natriumdiuranat als solches in der Schmelze bestehen bleibt, könnte man die Banden des Uranglases als (anionische) Eigenfrequenzen der Uransäuren auffassen.

Schluß.

Da die Absorptionskurven der Gläser und der Lösungen desselben Metallsalzes einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, kann man annehmen, daß in den Gläsern die Metallatome mit anderen Atomen zu Komplexen zusammentreten, die den in den Lösungen vorhandenen Komplexen spektral gleichwertig sind. Ausnahmen dieser Regel treten natürlich dann ein, wenn man durch Zusätze zur Schmelze die Bildung des gleichwertigen Komplexes stört. So geben beispielsweise Nickelgläser ein verschiedenes Spektrum, je nachdem das Grundglas Natrium oder Kalium enthält, beim Erhitzen von Eisenoxydglas über 1300° dissoziiert das Eisenoxyd und es bildet sich Eisenoxydul, was eine Farbänderung des Glases zur Folge hat[1]). Kobaltorthosilikat mit Zinkzusatz ist blau, enthält es aber Magnesiumoxyd, so ist es rot[2]), reine Borsäure wird von Kobaltoxyd nur schwach rosenrot gefärbt[3]). Vermutungen über die Art der absorbierenden Komplexe aufzustellen, soll vermieden werden, da dies den Rahmen dieser mehr spektroskopisch eingestellten Arbeit überschreiten würde. Zusammenfassend ließe sich folgendes sagen:

1. Metallsalze in Flüssigkeiten und in Gläsern gelöst, haben im allgemeinen gleichartige Absorption.

2. Es ist möglich, aus der ultraroten Absorption Rückschlüsse auf das zur Färbung des Glases benutzte Metallsalz zu ziehen.

---

[1]) J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Journ. Amer. Cer. Soc. **4**, 927, 1921.
[2]) R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) **48**, 832, 1924.
[3]) R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. (4) **4**, 60, 1901.

Über Systeme linearer Differentialgleichungen mit zyklischer Koeffizienten-Determinante.

Von **Harry Schmidt** in Cöthen.

(Eingegangen am 27. November 1926.)

In Verallgemeinerung und Erweiterung einiger von Andreoli mitgeteilter Sätze wird gezeigt, wie sich gewisse Systeme linearer Differentialgleichungen auf einfachere Systeme reduzieren lassen.

Kürzlich habe ich [1]), ohne auf irgendwelche Einzelheiten einzugehen, darauf hingewiesen, daß sich die in einer Arbeit von Andreoli [2]) enthaltenen Resultate bezüglich der Auflösung von Systemen linearer Differentialgleichungen mit solchen Koeffizienten, deren Determinante eine gewöhnliche Zirkulante bzw. eine Zirkulante vom Range q darstellt [3]), in ziemlich weitem Umfang verallgemeinern und erweitern lassen. Da Systeme linearer Differentialgleichungen für manche Fragen der theoretischen Physik von Bedeutung sind, und da die hier in Betracht kommende Methode recht erhebliche rechnerische Vorteile zu gewährleisten vermag, soll der Gegenstand in der vorliegenden Mitteilung kurz behandelt werden.

Sei q relativ prim zu n, also

$$(q, n) = 1,$$

und sei l eine Zahl, für die die Kongruenz

$$q^l \equiv 1 \pmod{n}$$

erfüllt ist. Dann betrachten wir,

$$\frac{d}{dx}\{y_r^{(h)}\} = \dot{y}_r^{(h)}$$

setzend, das lineare Differentialgleichungssystem

$$\dot{y}_r^{(h)} = \sum_{k=1}^{m} \sum_{s=0}^{n-1} a_{rs}^{(hk)} \cdot y_s^{(k)} \quad \begin{pmatrix} h = 1, 2, 3, \ldots, m \\ r = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \end{pmatrix}, \tag{1}$$

dessen Koeffizienten durch

$$a_{rs}^{(hk)} = \sum_{t=1}^{l} a_{s-r \cdot q^{t-1}}^{(hkt)} \tag{1a}$$

mit $$a_{\lambda \pm n}^{(hkt)} = a_{\lambda}^{(hkt)} \quad (\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$$

---

[1]) H. Schmidt, Leipziger Habilitationsschrift 1926, S. 22.

[2]) G. Andreoli, Rend. Acc. di Napoli (3a) **27**, 209, 1921.

[3]) Eine Determinante n-ter Ordnung $|a_{rs}|$ heißt eine Zirkulante vom Range q (q relativ prim zu n), falls

$$a_{rs} = a_{s-rq} \quad (r, s = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$$

mit

$$a_{\lambda \pm n} = a_{\lambda} \quad (\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$$

gilt.

gegeben sind, wobei die $a_\lambda^{(hkl)}$ bekannte Funktionen der unabhängigen Variablen x bezeichnen. Durch die Transformation

$$y_s^{(k)} = \sum_{\sigma=0}^{n-1} \varepsilon^{s\cdot\sigma} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma) \tag{2}$$

mit

$$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{n}}$$

geht dieses System in

$$\sum_{\sigma=0}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot\sigma} \cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\sigma) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{l} \sum_{s=0}^{n-1} \sum_{\sigma=0}^{n-1} \varepsilon^{s\cdot\sigma} \cdot a_{s-r\cdot q^{l-1}}^{(hkl)} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma)$$

über, wofür wir,

$$s - r \cdot q^{l-1} = \lambda$$

setzend, auch

$$\sum_{\sigma=0}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot\sigma} \cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\sigma) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{l} \sum_{\sigma=0}^{n-1} \sum_{\lambda=0}^{n-1} \varepsilon^{\lambda\cdot\sigma + r\cdot\sigma\cdot q^{l-1}} \cdot a_\lambda^{(hkl)} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma)$$

oder mit Benutzung der Abkürzung

$$A^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma) = \sum_{\lambda=0}^{n-1} \varepsilon^{\lambda\cdot\sigma} \cdot a_\lambda^{(hkl)},$$

einfacher

$$\sum_{\sigma=0}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot\sigma} \cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\sigma) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{l} \sum_{\sigma=0}^{n-1} A^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma) \cdot \varepsilon^{r\cdot\sigma\cdot q^{l-1}} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma)$$

schreiben können. Multiplikation mit $\varepsilon^{-r\cdot\varrho}$ und Summation über r liefert

$$\sum_{\sigma=0}^{n-1} \sum_{r=0}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot(\sigma-\varrho)} \cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\sigma) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{l} \sum_{\sigma=0}^{n-1} \sum_{r=0}^{n-1} A^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma) \cdot \varepsilon^{r\cdot(\sigma\cdot q^{l-1}-\varrho)} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma),$$

woraus wegen

$$\sum_{r=0}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot p} = \begin{cases} n, \text{ falls } p \text{ durch } n \text{ teilbar,} \\ 0, \text{ falls } p \text{ nicht durch } n \text{ teilbar,} \end{cases} \tag{3}$$

zunächst

$$n \cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\varrho) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{l} \sum_{\sigma=0}^{n-1} \sum_{r=0}^{n-1} A^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma) \cdot \varepsilon^{r\cdot(\sigma\cdot q^{l-1}-\varrho)} \cdot z_k(\varepsilon^\sigma) \tag{4}$$

folgt. Nun lassen sich die n Einheitswurzeln ε^σ in Gruppen von der Form

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(r)} &= \varepsilon^r, \\ \varepsilon_2^{(r)} &= \varepsilon^{r\cdot q}, \\ \varepsilon_3^{(r)} &= \varepsilon^{r\cdot q^2}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \varepsilon_{l_i}^{(r)} &= \varepsilon^{r\cdot q^{l_i-1}} \end{aligned}$$

$$[\varepsilon^{r\cdot q^{l_i}} = \varepsilon^r]$$

(l_i Teiler von l)

einteilen[1]), und wenn z. B.

$$\varepsilon^{\varrho} = \varepsilon_{\alpha}^{(\nu)} = \varepsilon^{\nu \cdot q^{\alpha-1}} \quad (\alpha = 1, 2, 3, \ldots, l_i)$$

gewählt wird, so liefert wegen (3) die Summation über r auf der rechten Seite von (4) nur dann von Null verschiedene Glieder, falls

$$\varepsilon^{\varrho} = \varepsilon_{\beta}^{(\nu)} = \varepsilon^{\nu \cdot q^{\beta-1}} \quad (\beta = 1, 2, 3, \ldots, l_i)$$

und

$$t = \tau + \mu \,.\, l_i \quad (\mu = 0, 1, 2, \ldots\ m_i - 1)$$

mit

$$\tau = 1 + \alpha - \beta$$

sowie

$$m_i = \frac{l}{l_i}$$

gilt. Infolgedessen geht (4) in

$$\dot{z}_h(\varepsilon_{\alpha}^{(\nu)}) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{\beta=1}^{l_i} \Theta_{1+\alpha-\beta}^{(hk)}(\varepsilon_{\beta}^{(\nu)}) \cdot z_k(\varepsilon_{\beta}^{(\nu)}) \tag{5}$$

über, wobei zur Abkürzung

$$\Theta_{\tau}^{(hk)}(\varepsilon_{\beta}^{(\nu)}) = \sum_{\mu=0}^{m_i-1} A^{(hk[\tau+\mu \,.\, l_i])}(\varepsilon_{\beta}^{(\nu)}) \tag{5a}$$

gesetzt worden ist. Das System (1) von $m \,.\, n$ linearen Gleichungen läßt sich somit auf Systeme von $m \,.\, l_i$ Gleichungen zurückführen, aus deren Lösungen $z_k(\varepsilon^{\varrho})$ man die Integrale $y_s^{(k)}$ von (1) gemäß (2) erhält. Der allgemeinste der drei von Andreoli[2]) angegebenen Sätze wird durch (5) geliefert, falls man darin $m = 1$, $l_i = 1$ (mithin $m_i = 1$) sowie für alle $t \neq 2$

$$A^{(hkt)}(\varepsilon^{\varrho}) = 0,$$

dagegen

$$A^{(hk2)}(\varepsilon^{\varrho}) = A(\varepsilon^{\varrho})$$

setzt.

Im Anschluß hieran behandeln wir noch kurz das System

$$\dot{y}_r^{(h)} = \sum_{k=1}^{m} \sum_{s=1}^{n-1} a_{rs}^{(hk)} \cdot y_s^{(k)} \quad \begin{pmatrix} h = 1, 2, 3, \ldots, m \\ r = 1, 2, 3, \ldots, n-1 \end{pmatrix} \tag{6}$$

mit den Koeffizienten

$$a_{rs}^{(hk)} = \sum_{t=1}^{l} a_{s-r \,.\, q^{t-1}}^{(hkt)}, \tag{6a}$$

wobei

$$a_0^{(hkt)} = -\sum_{\nu=1}^{n-1} a_{\nu}^{(hkt)} \tag{6b}$$

sowie

$$a_{\lambda \pm n}^{(hkt)} = a_{\lambda}^{(hkt)} \quad (\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$$

gelten soll. Hier führt die Transformation

$$y_s^{(k)} = \sum_{\sigma=1}^{n-1} \varepsilon^{s \cdot \sigma} \cdot z_k(\varepsilon^{\sigma})$$

[1]) Vgl. H. Schmidt, Leipz. Ber. **75**, 25, 1923.
[2]) l. c.

auf das System

$$\sum_{\sigma=1}^{n-1} \varepsilon^{r\cdot\sigma}\cdot \dot{z}_h(\varepsilon^\sigma) = \sum_{k=1}^{m}\sum_{l=1}^{l}\sum_{\sigma=1}^{n-1} \bar{A}^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma)\cdot \varepsilon^{r\cdot\sigma\cdot q^{l-1}}\cdot z_k(\varepsilon^\sigma)$$

mit

$$\bar{A}^{(hkl)}(\varepsilon^\sigma) = \sum_{\lambda=1}^{n-1} a_\lambda^{(hkl)}\cdot(\varepsilon^{\lambda\cdot\sigma}-1), \tag{6c}$$

das sich durch Multiplikation mit $(\varepsilon^{-r\cdot\varrho}-1)$ und Summation über r in Systeme von der Form

$$\dot{z}_h(\varepsilon_\alpha^{(\nu)}) = \sum_{k=1}^{m}\sum_{\beta=1}^{l_q} \bar{\Theta}_{1+\alpha-\beta}^{(hk)}(\varepsilon_\beta^{(\nu)})\cdot z_k(\varepsilon_\beta^{(\nu)}) \tag{7}$$

mit

$$\bar{\Theta}_\tau^{(hk)}(\varepsilon_\beta^{(\nu)}) = \sum_{\mu=0}^{m_l-1} \bar{A}^{(hk[\tau+\mu\cdot l_q])}(\varepsilon_\beta^{(\nu)}) \tag{7a}$$

zerspalten läßt. Insbesondere folgt hieraus, daß das System

$$\dot{y}_r = \sum_{s=1}^{n-1} a_{s-r}\cdot y_s \quad (r=1,2,3,\ldots,n-1)$$

mit

$$a_0 = -\sum_{\nu=1}^{n-1} a_\nu$$

durch Quadraturen integrierbar ist, denn für $m=1$, $q=1$ und $l=1$ geht (7) in

$$\dot{z}(\varepsilon^\varrho) = \bar{A}(\varepsilon^\varrho)\cdot z(\varepsilon^\varrho)$$

über, wobei

$$\bar{A}(\varepsilon^\varrho) = \sum_{\lambda=1}^{n-1} a_\lambda\cdot(\varepsilon^{\lambda\,\varrho}-1)$$

und

$$y_s = \sum_{\sigma=1}^{n-1} \varepsilon^{s\cdot\sigma}\cdot z(\varepsilon^\sigma)$$

zu setzen ist.

Leipzig, Theoretisch-Physikalisches Institut, November 1926.

Berichtigung

zu der Arbeit: Bemerkungen über die Schwingungsenergie der Molekeln CO und CO_2[1]) von Frank Matossi.

S. 2, Zeile 12 lies 10^{-19} statt 10^{-20},
Zeile 16 lies 1,07 statt 1,10,
S. 3, Zeile 9 lies einen ungefähr zehnmal statt einen zehnmal.

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 1, 1926.

Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 26. November 1926.)

Bei der Aufhängung von Systemen, deren Drehungsmoment etwa proportional der wirksamen Masse des Gehänges wächst, kommt es darauf an, daß der Quotient C' Zugfestigkeit durch Torsionsmodul möglichst groß ist. Letztere beiden Größen werden für Metalle hoher Ordnungszahl und einige andere Materialien bestimmt, wobei es vor allem auf eine von systematischen Fehlern freie Bestimmung der Durchmesser ankommt. Das geeignetste Material für Aufhängungen ist Wolfram, weil Wolfram eines der höchsten C' und nach genügender Temperung vorzügliche Nullagenkonstanz besitzt und wegen seiner Verwendung in der Glühlampenindustrie in den verschiedensten Dicken erhältlich ist. Der Unterschied der Konstanten getemperter und ungetemperter Drähte, der Drähte mit abnormalem kleinen Torsionsmodul, von dicken und dünnen Drähten u. a. wird erklärt, ebenso der Unterschied von Torsionsmodul und Zugfestigkeit für Ein- und Viel-(Uni- und Multi-)kristalldrähte; die Beziehung obiger Konstanten zu anderen physikalischen Eigenschaften wird diskutiert. Quarzglas verhält sich wie ein extrem feinkörniger kristalliner Draht.

§ 1. Bei der Aufhängung von Systemen, deren Drehungsmoment in einer Apparatur etwa proportional der wirksamen Masse des Gehänges wächst (z. B. Cavendish-Torsionswage, Eötvös-Drehwage, magnetische Apparate, bei denen die Länge des Magnets begrenzt ist, Drehspulen in Galvanometern mit hoher Voltempfindlichkeit), kommt es zunächst auf folgende drei Eigenschaften des Drahtes an: 1. möglichst kleiner Torsionsmodul, 2. möglichst große Zugfestigkeit, 3. möglichste Konstanz der Nullage.

Für die theoretisch und praktisch wichtigen Elemente hoher Ordnungszahl liegen meines Wissens Bestimmungen dieser Konstanten größtenteils nicht vor oder sind wenigstens in den Tabellen von Landolt und Börnstein und anderwärts nicht zu finden. Deshalb wurden sie jetzt bestimmt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Für die Winkelempfindlichkeit eines der oben genannten Gehänge ist, wie man leicht sieht, maßgebend der Quotient C', Zugfestigkeit durch Torsionsmodul für einen Draht von gegebenem Durchmesser. Außerdem gilt: Je dünnere Drähte genommen werden, um so größer ist die Winkelempfindlichkeit, weil bekanntlich der Torsionsmodul der vierten Potenz des Radius umgekehrt, die Tragkraft aber dem Quadrat des Radius direkt proportional ist. Ein Drahtmaterial ist um so geeigneter, je größer der

oben erwähnte Quotient C' ist und je dünner und dabei gleichmäßig Drähte in ausreichender Länge sich herstellen lassen, ohne daß die Nullpunktskonstanz leidet. Dünnere Drähte geben bekanntlich (unter Berücksichtigung der Abnahme der Tragkraft) eine Vergrößerung der Empfindlichkeit proportional dem Quadrat des Radius. — Die untere Durchmessergrenze wird für jede Apparatur noch durch besondere Bedingungen, z. B. das günstigste Verhältnis von Masse zu Oberfläche des Gehänges (Magnet, gravitierende Masse usw.) begrenzt.

§ 2. Die Tragkraft wurde durch Zerreißen knickfreier Drähte ermittelt. Die Versuche wurden wiederholt, wobei nur solche galten, bei denen der Draht nicht in der Nähe eines Endes abriß. Die Ergebnisse sind meist auf $\pm$ 5 Proz. reproduzierbar. Für die Tragkraft ist jeweils die Stelle kleinsten und schwächsten Querschnitts des Drahtes maßgebend, daher wohl zuweilen, insbesonders bei Quarzfäden, stark verschiedene Werte.

Der Torsionsmodul dagegen entspricht, weil er der Länge proportional ist, in erster Näherung einem Mittelwert für den Gesamtdraht und ist, wie viele Versuche zeigten, bei gleichartig bearbeitetem Material, z. B. Draht von einer Rolle der in der Tabelle erwähnten Firmen konstant, auch wenn die Tragkraft variiert.

Der Torsionsmodul wurde in der bekannten Weise durch Bestimmung von Schwingungsdauer, Trägheitsmoment, Dicke (Durchmesser) und Länge gemessen. Unsicher ist nur die Dickenmessung. Alle anderen Größen lassen sich leicht auf 1 Proz. bestimmen. Die Dickenbestimmung wird bis zu Dicken von 0,025 auf etwa $\pm$ 2 Proz. genau. Der Torsionsmodul kann dementsprechend einen Fehler von etwa $\pm$ 8 Proz. haben. Die mit Taster gemessenen Dicken sind etwas zu klein, weil der runde Draht dabei ein wenig eingedrückt wird. Die optische Messung gibt insbesondere bei den kleinen Dicken der Beugung wegen zu große Werte. Am sichersten war die Methode durch Dichtebestimmung [1]) an einem massiven Stück und Wägung einer bestimmten Drahtlänge. Wenn auch hierbei zu beachten ist, daß gezogene sehr dünne Drähte eine etwas andere Dichte haben können, als massive Stücke, so ist doch bekanntlich der Unterschied zwischen gegossenen und gehämmerten Metallen fast nie größer als 5 Proz.; wenn aber beide Materialien gezogen sind, sicher kleiner als 1 Proz. Es stellte sich dabei heraus, daß die von den verschiedenen

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde die Dichte des Molybdäns an einem Stab von 1,48 mm Dicke, den ich der Deutschen Glühfadenfabrik in Berlin-Charlottenburg verdanke, zu 10,33 bei 17° gemessen.

Firmen angegebenen Drahtdicken, die wohl mit Taster ermittelt werden, durchschnittlich um 1,5 bis 5 Proz. zu klein, nie zu groß waren. Vielleicht sind die Ziehlöcher mit der Zeit weiter geworden und die Messungen nur anfänglich gemacht worden. Die optische Drahtdicke fällt bei Dicken von 0,020 bis 0,040 um etwa 4,0 bis 1,5 Proz. zu groß aus. Der Korrektionsfaktor wurde für verschiedene Dicke ermittelt, und dann meist die Dicke optisch bestimmt.

Zu einer annähernd richtigen Zugfestigkeitsbestimmung war die Prüfung der Drähte auf Gleichmäßigkeit und Entnahme eines überall gleich dicken und homogenen Stückes notwendig. Über das Prüfungsverfahren soll gelegentlich berichtet werden. Es zeigte sich, daß z. B. die Wolframvielkristalldrähte der einzelnen Firmen und Sendungen sich verschieden verhielten. Die Drahtfehler waren häufig periodischer Art, so daß derselbe Fehler ungefähr nach einer bestimmten Länge, die bei den einzelnen Firmen verschieden war (15 bis 50 cm), wiederkehrte. Drahtrollen derselben Firma hatten bestimmte charakteristische Fehler, deren Größe aber bei verschiedenen Sendungen wechselte. Drahtrollen einer Firma hatten ganz kurze Fehlstellen des Drahtes von einigen Millimetern und weniger. Bei Draht einer anderen Firma wechselte der Durchmesser langsam periodisch von einem Maximum zu einem Minimum.

Am besten war die erste Drahtsendung der Ver. Draadfabriken, Nymegen, die leider später keine Drähte mehr lieferten. Der Draht von 0,030 mm war ausgezeichnet homogen. Die Drahtstücke dieser Rolle von 100 m, die zu verschiedenen Zeiten geprüft worden, erwiesen sich fast alle als gleichmäßig.

Die kleinen, oben besprochenen Drahtfehler sind Querschnittsänderungen, die auf den Durchmesser umgerechnet etwa unter 1 bis 2 Proz. bleiben, zum Teil auch erheblich geringer sind. Ob sie auf periodisch ungleichmäßige Zielgeschwindigkeit oder auf periodische Verschmierung des Ziehsteins zurückzuführen sind, kann ich nicht sagen.

In der folgenden Tabelle ist die Zugfestigkeit in kg/mm^2 angegeben $= A$, der Torsionsmodul in C G S entsprechend der Größe G in den Tabellen von Landolt und Börnstein (siehe Anm. 2, S. 733) mal 10^6. Zur Berechnung der Größe C' wurde die Zugfestigkeit durch Multiplikation mit $9{,}81 \cdot 10^7$ in C G S umgerechnet $= A'$.

Den Vereenigten Draadfabriken in Nymegen möchte ich für die kostenlose Überlassung von zahlreichen Wolframdrähten, desgleichen der Deutschen Glühfadenfabrik in Berlin-Halensee für zahlreiche Molybdändrähte und der Siemens & Halske A.-G. für einen Wolframdraht danken.

Material	Durchmesser in mm . 10^{+2}	Zugfestigkeit kg/mm² A	Torsionsmodul Φ in CGS . 10^{-11}	$10^{-2} . A : \Phi$
Wolfram I—IV.				
I. Nymegen Ver. Draadfabriken				
1. ungeglüht und ungetempert . .	2,1	330	18	1,7
2. ungeglüht	2,6	420	20	2,0
3. stark geglüht (annealed) . . .	2,6	385	19	2,0
			a) 9 g b) 125 g	
4. ungeglüht, ungetempert	3,10	290	16,2 16,8	1,7
5. derselbe Draht wie 4., getempert	3,10	350	16,7 16,8	2,1
10. Wolframband	1,26 × 5,40	150	(4,1)	(3,6)
II. Osram A.-G., alle ungeglüht				
6. ungetempert	2,65	315	7,1	4,4
			a) 9 g b) 125 g	
7. „	3,12	310	14,2 14,6	2,15
8a. Draht von 7. getempert . . .	3,12	290	15,0 15,0	1,9
8b. getempert	3,10	295	14,9	2,05
8c. „	2,60	315	16,8	1,85
III. Siemens A.-G.				
9. ungeglüht und ungetempert . .	3,0	210	8,6	2,4
IV. Philips Glühlampenfabrik n. W. Geiss und J. A. M. v. Liempt (Ann. d. Phys. 77, 105, 1925) . .	—	—	17	—
V. Wolfram Nickellegierung von Osram A.-G.				
11a. getempert	3,2	270	8,1	3,25
11b. ungetempert	3,2	285	9,1	3,10
VI. Einkristalldrähte v. Wolfram				
12. von J. Pintsch, duktil . . .	3,0	120	18,0	0,65
13. von Pintsch-Osram	5,0	115	15,5	0,75
14. nach W. Geiss (Physica **3**, 327, 1923), n. Polanyi u. n. Ohashi u. nach Fischvoigt u. Koref	—	100—108	16,7	—
VII. Molybdän, kristall., Deutsch. Glühfadenfabrik Berlin				
15. schwarz, hart, ungegl., ungetemp.	4,12	250	15,0	1,6
16. blank, „ „ „	4,12	270	13,5	1,9
VIII. Molybdän, Einkristall				
17. weich, blank	3,65	125	18	0,67
IX. PT.-Jr. 20 Proz. von Heraeus in Hanau.				
18. getempert	3,40	88	7,0	1,2
19. getempert	3,95—4,15 elliptisch	90	6,8	1,3
X. Tantal von Siemens.				
20. ungetempert	4,5	205	6,2	3,2

Material	Durchmesser in mm. 10^{+2}	Zugfestigkeit kg/mm² A	Torsionsmodul φ in CGS. 10^{-11}	$10^{-2} \cdot A' : \varphi$
XI. Phosphorbronzedraht von Hartmann u. Braun.				
21.	3,3	106	3,5	3,0
22.	3,7	100	3,7	2,9
nach L. u. B. [1])	—	18—80	—	—
XII. Messing (L. u. B.)	—	30—60	2,7—3,7	1,1—1,3
XIII. Quarzglas.				
24. Faden	1,5	70—80	2,8	2,6
nach Threadfall-Boys und Kohlrausch, Prakt. Phys.	—	80	2,3—2,8	—
XIV. Quarzkristall.				
‖ Achse n. W. Voigt [L. u. B.] [2])	—	16	5,1	0,3
XV. Bleisilikat. (Winkelmann u. Schott, L. u. B., S. 88)	—	3,28	2,2	0,15
XVI. Kalizinksilikat (desgl.)	—	8,1	2,3	0,34
XVII. Steinsalz n. W. Voigt, L. u. B., S. 88, n. H. Kindt, 1925, Einkristall je nach Richtung	—	0,6—1,8	0,5—1,3	0,10—0,15
XVIII. Blei (L. u. B.)	—	1,8—2,1	0,55	0,36
XIX. Stahl (L. u. B.)	—	80—130	8,1	1,0—1,6
XX. Gold, ungeglüht (u) u. geglüht (g)	—	(g) 10 (u) 27	(u) 2,6—3,9 (g)	0,4 (g)—0,7 (u)

§ 3. Bei der Tabelle fällt die starke Variabilität von C' auf. Bei demselben Material ist C' von der Herstellungsart abhängig. Eine ausgedehnte Versuchsreihe liegt für Wolfram vor und erlaubt dies aufzuklären. Maßgebend sind insbesondere Versuchsreihen, wo derselbe Draht unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurde, also Fehler der Dickenmessung nicht schaden können.

1. Der Torsionsmodul ungetemperter Drähte ist kleiner als der von getemperten, z. B. 4) und 5), 7) und 8). Das ist durch eine Federkraft der ungetemperten Drähte verursacht, die durch Ziehen und Aufspulen spiralig gewunden sind. Diese Spiralen werden bei der Belastung mit 9 g wenig, mit 125 g ziemlich vollständig gestreckt. Daher nähern sich bei der höheren Belastung (vgl. Tabelle Nr. 4), 5), 7), 8a), a und b) die

[1]) „Ungeglüht" bedeutet auf weniger als etwa 600° erhitzt. „Ungetempert" auf weniger als 100° erhitzt. Im allgemeinen wird ein Draht, der getempert werden soll, vorher auf 600 bis 800° etwa 10 bis 1 Sek. erhitzt. Getempert wurde dann durch zwei- bis fünfmaliges Erhitzen auf 360 bis 320°.

[2]) L. u. B. = Phys.-Chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, herausgegeben von K. Scheel und W. Roth, 5. Aufl., S. 77 ff., 1923.

Torsionsmoduln des ungetemperten den Werten für getemperten Draht. Der getemperte Draht weist dagegen keinen von der Belastung abhängigen Torsionsmodul auf [1]). Die Feder hat natürlich kleinere Torsionskräfte als der gerade Draht. Maßgebend für das Material sind also die Torsionsmoduln der getemperten Drähte. Diese haben die besten Nullagen und kommen als Aufhängefäden allein in Frage.

2. Der getemperte Draht hat im allgemeinen keine kleinere Zugfestigkeit als der ungetemperte; dieselbe Zahl wie für getemperte ist als guter Durchschnittswert vieler ungetemperter Drähte zu erhalten.

3. Zu kleine Torsionsmoduln bei normaler Tragkraft zeigen Nr. 6 und 9. Das ist höchst wahrscheinlich durch Längsrisse, Aufspaltung des Drahtes, verursacht, worauf z. B. W. Geiss und J. A. M. von Liempt [2]) aufmerksam machen. Solche aufgespaltenen Drähte wären wegen ihres hohen C'-Wertes für Aufhängungen besonders geeignet, falls sie gute Nullagen hätten. Letztere sind zwar nicht so schlecht wie bei Kokonfäden, aber im allgemeinen nicht so gut wie bei einheitlichem Draht.

4. Die dünnen Drähte unter 0,030 mm haben etwas größere Torsionsmoduln (im Mittel etwa 19) als die dickeren (etwa 16). Man könnte das darauf zurückführen, daß die dünnen Drähte wegen ihres kleinen Querschnitts teilweise, vielleicht auf Längen von einigen Zehntel Millimetern, nur aus einem Kristall bestehen. Damit steht im Widerspruch, daß die Zugfestigkeit nicht erheblich kleiner ist als für dicke Drähte. Für die Zugfestigkeit ist immer der schwächste Querschnitt maßgebend; die Tragkraft von Unikristallen ist aber etwa ein Drittel derjenigen der Multikristalldrähte. Ein solch systematischer Fehler in der Dickenbestimmung ist nicht die Ursache, sonst könnten die Werte der Zugkraft auch für 0,021 mm nicht mit denen der dicken Multikristalldrähte übereinstimmen. – Um die Differenz der Torsionsmoduln zu erklären, müßte ein systematischer Fehler bei 0,026 mm gegenüber 0,030 mm etwa 4 Proz. betragen; er müßte dementsprechend für 0,021 mm noch größer sein, was ausgeschlossen ist, da der Fehler der Dickenbestimmung nicht größer als 2 Proz. war. Wahrscheinlicher ist folgende Annahme: Ähnlich wie für die Zugfestigkeit der Bauschingereffekt, existiert ein Effekt [3]) für die

---

[1]) Vgl. auch F. Edwards, J. Bowen und S. Alty, Phil. Mag. **2**, 321—340, 1926. Die Autoren geben aber für den Effekt eine andere Erklärung.

[2]) Ann. d. Phys. **77**, 105, 1925.

[3]) Einen analogen Effekt allerdings für dauernde Torsionsdeformation an Steinsalz hat H. Kindt gefunden. (Min. Institut d. Universität Greifswald. Dissertation über Festigkeit, Deformation usw. von Steinsalz, 1925, auf Anregung von R. Gross durchgeführt.)

reversible Torsion, wonach die reversible Starrheit zunimmt bei Drähten, die stark dauernd überdrillt werden. Bei dünnen Drähten dürfte aber beim Ziehen der Mantel des Drahtes stärker dauernd tordiert werden und relativ dicker im Verhältnis zum Kern sein als bei dünnen.

Für Wolframband ist der Torsionsmodul nur vergleichsweise berechnet worden, wie wenn ein kreisrunder Draht mit einem Durchmesser vorläge, der dem Mittel aus den zwei Querschnittsdimensionen entspricht. Die Berücksichtigung des Formfaktors wäre notwendig. Es war nur ein ganz kurzes Stück von der betreffenden Firma geliefert worden, das wiederholte genauere Messungen nicht erlaubte. Die Nullagen des Bandes sind nach meinen Erfahrungen weniger gut als die der kreisrunden Drähte.

5. Interessant ist das Verhalten der Einkristalldrähte. Ihre Tragkraft ist bei Wolfram 1 : 2,5 bis 1 : 3 [1]), bei Molybdän etwa 1 : 2 bis 1 : 2,2 kleiner als für Multikristalldrähte.

6. Der Torsionsmodul der Unikristalle war für W 1,2 bis 1,3, für Mo 1,3 mal größer als für Multikristalldrähte [2]). Das zeigt meines Erachtens, daß in den vielkristallinen Aggregaten zahlreiche kleine reversible Verbiegungen in den Verzahnungsgliedern vorkommen, die das Raumgitter in anderer geringerer Weise beanspruchen als die Torsionsverschiebungen im Raumgitter des Unikristalls. Da C' bei Unikristallen etwa 0,7, bei Multikristalldrähten etwa 2,0—2,5 ist [3]), sind Unikristalle als Aufhängedrähte etwa dreimal unempfindlicher als letztere. Die Unikristalle sind außerdem zwar frei von elastischen Nachwirkungen, aber plastisch und schon durch kleine Deformationen dauernd verbiegbar; sie haben meist keine so gute Nullagen wie Multikristalldrähte. Einkristalle sind daher als Aufhängedrähte ungeeignet.

Eine elastische Nachwirkung bei der Messung des Torsionsmoduls war für die in Frage kommenden maximalen Winkel von 3° nicht wahr-

[1]) G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **17**, 85, 1925; Phys. Ber. **6**, 1429, 1925, erwähnt, daß für reguläre Substanzen kristalline Proben höchstens doppelt so fest sind wie Einkristalle. Für das reguläre kubisch raumzentrierte W und Mo ist aber nach den vorliegenden Ergebnissen die Tragfestigkeit der Multikristalldrähte mehr als doppelt so groß wie die der Unikristalle. Auch für Gold ist das Verhältnis bis 1 : 2,7.

[2]) W. Schriever (Phys. Rev. **23**, 255, 1924) fand ebenso wie Jeffries die Starrheit (rigidity) eines Unikristalls aus Wolfram größer als die von multikristallinen Drähten und beobachtete Zunahme des Torsionsmodul bei Rekristallisation von kristallinen Drähten.

[3]) Dies Ergebnis (Torsionswinkelminimum bei Festigkeitsminimum) stimmt auch zu den Experimenten von Czochralski (Nature **18**, 459, 1921), wonach für reguläre Kupferkristalle die Dehnungsminima mit den Festigkeitsminima zusammenfallen.

nehmbar. Die Zeitdauer der Verdrehung aus der Nullage war dabei ohne Einfluß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Syozi[1]) an Blei- und Zinndrähten.

Ermüdungserscheinungen waren nicht bemerkbar, weder hinsichtlich der Tragkraft noch der Torsion, und zwar an Wolframdrähten von 0,030 und 0,025 mm, die ein Jahr lang immer wieder benutzt wurden. Die Ermüdung ist nach H. F. Moore[2]) durch feine Haarrisse verursacht, die jedesmal entstehen, wenn die Beanspruchung eine gewisse Grenze erreicht. Hier war die dauernde Last nur etwa gleich 0,5 bis 0,65 der Grenzlast, also offenbar unter der Ermüdungsgrenze.

Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Temperatur, über die eingehende Untersuchungen[3]) vorliegen, ist bis etwa 270° gering[4]); von da ab ist bei den getemperten Drähten die Abnahme deutlich, und zwar wird nach meinen Beobachtungen schon bei 360° nur etwa die Hälfte der Grenzlast bei 20° getragen. Das Tempern war Erhitzen unter Belastung, wobei hier nur die Gesamtzeit maßgebend und die Zerlegung in verschiedene Erhitzungszeiten gleichgültig ist. Es dient vor allem dazu, die Nullageveränderungen, die durch Aushängen und Temperaturänderung entstehen, also primäre Torsionsspannungen im Draht zu beseitigen, was durch Erhitzen auf 330 bis 360° während 30 Min. bis 2 Stunden je nach der Beschaffenheit des Drahtes zu erreichen war[5]). Vorher ging kurze Erhitzung 1 bis 5 Sek. lang auf 600 bis 800°. Die von F. Koref[6]) beobachtete Kristallvergütung, die eine Entfestigung bewirkt, tritt erst oberhalb von 700° auf. Da der Draht aber hier gleichzeitig stark belastet wurde und sich demgemäß beim Tempern dehnte[7]), trat auch wieder eine Verfestigung gegen Zug ein (Bauschingereffekt), während primäre Torsionsspannungen verschwinden. Gleichwohl könnte Kristallvergütung statt-

---

[1]) H. Syozi, Sc. Reports. Tohoku Univ. **13**, 299, 1925; Phys. Ber. **6**, 1141, 1925.

[2]) H. F. Moore, Amer. Machin. **62**, 563, 1925; Phys. Ber. **6**, 1263, 1925.

[3]) Tajime, Anniversary Volume dedicadet to prof. Hantaro Nagaoka, Tokyo 1925, S. 413; S. Ohashi, l. c. S. 417 (100 kg/mm² für Einkristall).

[4]) Z. Jeffries, Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **146**, 575, 1919, hat an gezogenen (nicht getemperten?) Drähten bis zu 300° sogar eine Zunahme beobachtet.

[5]) Vgl. ZS. f. Geophys. **2**, 257. Dezember 1926.

[6]) F. Koref, ZS. f. Metallkde. **17**, 263, 1925; Phys. Ber. **6**, 1503, 1925.

[7]) Bei den Versuchen von G. Masing und W. Mauksch, Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern **4**, 74, 1925, wird Messing ohne Belastung bis 250° erhitzt. Dabei verschwindet der Bauschingereffekt mit den inneren Spannungen. Bezüglich der dem Bauschingereffekt zugrunde liegenden Eigenspannungen vgl. G. Masing und W. Mauksch, ebenda **5**, 142, 1926.

haben. Deshalb wird man Erhitzung über 700° vermeiden bzw. auf wenige Sekunden beschränken.

§ 4. Vergleicht man die verschiedenen Materialien, so ergibt sich folgendes: Harter getemperter Multikristalldraht von Wolfram hat in normaler Beschaffenheit einen der höchsten C'-Werte. Bei Wolfram-Nickellegierung ist der sehr hohe Wert, wie der scheinbar niedrige Torsionsmodul zeigt, wohl durch Zerspaltung verursacht (daher auch keine guten Nullagen). Hohe C'-Werte infolge niedrigen Torsionsmoduls haben auch Tantal und Phosphorbronze. Ob dies, namentlich bei Tantal, auf Zerspaltung oder auf primärer Eigenschaft des Materials beruht, könnten nur Messungen an Drähten verschiedener Durchmesser ergeben, die nicht erhältlich waren.

Platin mit 20 Proz. Iridium hat kleine C'-Werte, ist also für Aufhängungen heute keineswegs mehr das beste Material.

Dünne Quarzglasfäden haben hohes C', dicke Fäden niedrigeres. Letztere haben ungefähr denselben Torsionsmodul wie die dünnen, aber kleinere Tragkraft. Diese nimmt also mit abnehmendem Querschnitt zu. Man kann nicht wohl annehmen, daß der größere Querschnitt ungleichmäßig ist und stellenweise kleinere Werte hat und daß dadurch kleine Tragkraftswerte vorgetäuscht werden. Man könnte eher an den Bauschingereffekt beim Ziehen der Quarzfäden denken; dieser müßte bei dünnen Fäden, die rascher erkalten und daher stärker gezogen werden müssen als dicke, größer sein. Das würde besagen, daß dies Glas als Flüssigkeit von großer Reibung sich ähnlich verhält wie ein Stab aus vielen Metallkristallen.

Die bekanntlich durch Nullpunktskonstanz ausgezeichneten dünnen und dicken Quarzfäden haben den Nachteil, daß sie bei momentanen kleinen Erschütterungen, wenn sie bis zu etwa 50 bis 75 Proz. ihrer Tragkraft belastet sind, leicht reißen; denn der Impuls der Erschütterung ist eine erhebliche Zusatzkraft. Dies macht sie bei Apparaten, deren Empfindlichkeit proportional der Masse ist, für länger dauernde Beobachtungen im Freien weniger geeignet, weil auch in Zelten die Luftströmungen, Bodenunruhe und anderes Erschütterungen bewirken. Ein kristalliner Metalldraht wird bei solch sehr kurzdauernder Mehrbelastung sich zunächst dehnen und damit seine Eigenschaften verbessern. Quarzglas zeigt mit seiner geringen Plastizität auch in dieser Hinsicht den Extremwert eines Aggregats aus äußerst zahlreichen sehr kleinen Kristallen.

Die Werte für die Substanzen von Nr. 24 ab sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

Für Quarzkristall ist die Tragkraft kleiner als für Quarzglas, das sich dem ersteren gegenüber auch in dieser Hinsicht wie ein Multikristalldraht verhält. Der Torsionsmodul ist nach W. Voigt 5,1, also größer als bei Quarzglas, wie auch dies dem Verhalten des Einkristalls gegen Vielkristallaggregate entspricht. — Gläser von Silikaten haben kleinere C'-Werte. Diese richten sich nach der Härte des Glases. — Steinsalz hat wohl den kleinsten Wert von C'. Wie beim Wolframeinkristall ist bei Steinsalz die Zugfestigkeit durch den Widerstand gegen Gleittranslation bestimmt. — Auffallend ist der relativ hohe Wert von C' für das weiche Blei bei Zimmertemperatur; er ist durch einen außerordentlich niedrigen Torsionsmodul bedingt. — Weiches angelassenes Gold hat ein C', das dem Blei, hartes gezogenes ein C', das fast dem des Stahls gleichkommt.

Bei der reversiblen Torsion der Einkristalle wird das Raumgitter selbst ein wenig und nur reversibel deformiert. Der Widerstand gegen diese geringen Deformationen steht in keiner direkten Beziehung zur Translation, die eine endliche Verschiebung undeformierter Raumgitterteile gegeneinander ist.

§ 5. Für die kubisch innen- (oder raum-) zentrierten, duktilen Unikristalle von Wolfram ist allein die Gleitfestigkeit für die Tragkraft maßgebend; denn zuerst tritt bei hoher Belastung eine starke, dauernde Verlängerung auf. Nach den Angaben[1]) des Research Staff der General Electric Co. sind die Gleitflächen nicht die begrenzenden Flächen des Einkristalldrahtes, sondern liegen schräg dazu. Nach den unter der Leitung von R. Gross ausgeführten Untersuchungen von Bruno Schmidt (Diss. Greifswald, 1924) sind die Begrenzungsflächen des Wolframeinkristalls Würfelflächen (100), die Gleitflächen Rhombendodekaederflächen (101), die Gleitrichtung ist unbekannt. Spaltflächen sind (100), von denen also eine senkrecht zur Längsachse liegt. Der Reißvorgang beim Unikristall ist nach meinen Beobachtungen folgender:

Zuerst langsame dauernde Verlängerung, die an irgend einer Stelle etwas rascher fortschreitet als an anderen. Dadurch allgemeine und lokal besonders starke Querschnittsverminderung, dann plötzliches Reißen des Drahtes aus kleinstem Querschnitt. Ob dies letztere ein rasches Abgleiten oder ein Reißen normal zur Spaltfläche war, konnte ich an den hier untersuchten dünnen Drähten nicht feststellen. Jedenfalls genügt die infolge der ersten Gleitung stattfindende Verfestigung nicht, den Vorgang aufzuhalten, falls 110 bis 120 kg/mm² angelegt werden. Das

[1]) Phil. Mag. **48**, 229, 1925.

Maß für die Gleitfestigkeit war die Belastung zu Anfang des Vorganges. Diese ist etwa 100 kg/mm². Mit Rücksicht auf die Lage der Rhombendodekaederflächen kann man in erster Näherung die Gleitfestigkeit um $1 : \cos 45 = 1{,}4$ mal größer ansetzen; sie ist also etwa gleich 140 kg/mm², also größer als bei Wismut[1]) oder Zink. — Sollte auch die Reiß- oder Spaltfestigkeit in Frage kommen, so ist zu bedenken, daß diese bei dem hier beobachteten Vorgang nicht die Flächen normal zu einander losreißt, sondern daß die Stücke keilartig losgespalten werden, indem die Zugkraft an dem größten Hebelarm wirkt, und zwar wohl da, wo die Oberfläche durch die Gleitung beschädigt ist. — Ob andere Risse an der Oberfläche vorhanden sind, wie das Griffith für Quarz und Glas (vgl. den großen Einfluß künstlichen Ritzens mit Diamant) annimmt, erscheint für den Wolframkristall zweifelhaft.

Innere Porengänge kommen kaum in Frage. Der Wolframeinkristall soll nach einigen Autoren sogar etwas dichter sein als die Multikristalldrähte.

In der Literatur findet sich öfters die Ansicht vertreten, daß die beobachtete Zugfestigkeit stets viel kleiner als die theoretisch berechnete ist[2]). Es erscheint aber fraglich, ob die Theorie bis jetzt Gleitvorgang und Gleitfestigkeit im Raumgitter zu berechnen erlaubt. Die Theorie von Griffith bezieht sich nicht auf diesen Vorgang, der mit dem Modul reversibler elastischer Veränderungen, den temporären Deformationen des Raumgitters, zunächst nichts zu tun hat. Daher stimmen die Beziehungen[3]), welche für die Reißfestigkeit den Zusammenhang mit Elastizitätsmodul und Oberflächenenergie geben, auch nicht mit den Beobachtungen am Einkristall überein. Es nimmt z. B. für Unikristalldrähte des Wolframs die Zugfestigkeit nicht mit abnehmendem Durchmesser zu, sondern bleibt konstant und wurde von den verschiedensten Autoren übereinstimmend 100 bis 120 kg/mm² gefunden (vgl. Tabelle). Dagegen scheint diese Folgerung für den Extremfall des Multikristalls, den Quarzglasfaden, zuzutreffen (vgl. Tabelle).

Den Gleitvorgang hat zuerst J. Frenkel[4]) theoretisch auf Grund der Raumgitter- und Ionenvorstellung z. B. bei Steinsalz erfaßt. Ob aber die spezielle Vorstellung der Normalspannung zur Erklärung des Vor-

---

[1]) M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926.

[2]) Vgl. hierzu G. Masing und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 169, 1924 und auch A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 711, 1925.

[3]) Vgl. z. B. A. Smekal, Naturwiss. **10**, 802, 1922.

[4]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 572, 1926.

gangs notwendig ist, erscheint mir zweifelhaft, da Experimente bisher nicht darauf hinweisen, daß ein Zug senkrecht zur Gleitfläche den Gleitvorgang wesentlich beeinflußt. Sonst könnte die cos-Beziehung, die z. B. Kindt für Steinsalz als gültig nachweist, nicht gelten.

Man könnte für die Hypothese eines erheblichen Einflusses der Normalspannung anführen, daß eine Gleitfläche, die einmal betätigt wurde, weiter beansprucht wird, und daß nicht mehrere Gleitflächen gleichzeitig in Wirkung treten. Doch ist das meines Erachtens folgendermaßen zu erklären. Die Kraft und die damit zu leistende Arbeit ist proportional der Fläche; diese Fläche ist, wenn auf ihr eine Verschiebung schon stattgefunden hat, kleiner als die Größe der Gleitflächen, die erst neu betätigt werden sollen. Meist hat außerdem infolge atomar treppenartiger Anordnung der makroskopisch einheitlich und eben erscheinenden Gleitfläche eine teilweise Loslösung stattgefunden; diese bedingt eine keilförmige Abspaltung. Daher ist die tatsächlich wirkende Oberfläche und damit der Widerstand auf der, wenn auch atomistisch niedrigen Gleittreppe kleiner als auf einer neuen potentiellen Gleitfläche.

Doch abgesehen davon ist es für die Metallgitter jedenfalls bisher nicht möglich gewesen, auch nur Hypothesen über die Natur der Gitterkräfte aufzustellen[1]). Von einer Differenz gegenüber der Theorie kann daher meines Erachtens bei den Messungsergebnissen über die Größe der Kraft, die für das Abreißen oder Abgleiten des Wolframeinkristalls nötig ist, nicht gesprochen werden.

Für die Zugfestigkeit gilt in erster Näherung sowohl für Einkristalle wie für Vielkristalle, daß sie der Größenordnung nach mit der Härte proportional ist. Wenn man für die Härte das von H. Hertz eingeführte Maß nimmt, so ist dieser Zusammenhang leicht begreiflich; denn die Härte hängt im wesentlichen von der Druckfestigkeit ab. Zwischen Druck- und Zugfestigkeit besteht aber ein gewisser Zusammenhang. — Die Kristallstruktur allein hat wenig Einfluß auf die Zugfestigkeit und auf die Gleitfestigkeit. Härtere Metalle wie W, Mo, Ta sind zwar kubisch raumzentriert, weichere z. B. Pt, Ir, Au, Pb, Cu kubisch flächenzentriert. Es sei aber ergänzend erwähnt, daß Diamant flächenzentriert und Natrium raumzentriert ist. Auch die Ordnungszahl des Atoms ist dafür zunächst ohne Belang, wie die Vergleichung Graphit–Diamant, Diamant–Blei zeigt. Maßgebend ist Anordnung und Gestaltung der äußersten Elektronenschale. Bei annähernd gleicher Ordnungszahl besteht

[1]) Vgl. P. P. Ewald, ZS. f. Kristallogr. **61**, 5, 1924.

daher eine Beziehung von Härte und Zugfestigkeit zum elektrischen Widerstand.

Die Zugfestigkeit von kristallinen Drähten A_m ist bekanntlich allgemein größer als die der Einkristalldrähte A_u. Die theoretische Erklärung dafür kann aber nicht allgemein quantitativ gegeben werden; denn es ist $A_m : A_u$ vom Material abhängig, variiert von 1,5 bis zu etwa 9 bei Zink.

Es wird öfters angenommen, die schwächste Stelle im Draht sei für die Zugfestigkeit maßgebend. Dies ist dahin zu präzisieren, daß der schwächste Querschnitt als ganzer maßgebend ist. Dagegen können im Querschnitt Bestandteile verschiedener Festigkeit zusammengefügt sich erheblich verstärken, so daß jeweils der für die Beanspruchung festeste maßgebend ist, wie das im großen das Beispiel der Eisenbetonkonstruktionen zeigt. Bei sehr feinkörnigen, fest verzahnten Metallen ist, weil die Gleit- und Spaltflächen blockiert sind, weder Gleit- noch Spaltfestigkeit, sondern die maximale Zugfestigkeit (in der Richtung senkrecht zu ersteren) natürlich auf entsprechend kleineren Querschnitt umgerechnet, maßgebend. Diese ist oft relativ sehr hoch (vgl. z. B. Glimmer). So erklärt sich die mit dem Einkristall verglichen große Zugfestigkeit des feinkörnigen gewalzten Zinks [1]).

Theoretisch der einfachste Fall ist der, daß Gleitflächen und Spaltflächen zusammenfallen. In erster Näherung ist dann, wie man leicht sieht, bei ungeordneter Lage der Körner die Zugfestigkeit des kristallinen Drahtes gleich dem Mittel aus Gleitfestigkeit und Spalt- (oder Reiß-) festigkeit des Einkristalls, dividiert durch $\cos 45^0$. Da die Spaltfestigkeit stets größer als die Gleitfestigkeit und nach den wenigen vorliegenden Daten [2]) etwa 1,5- bis 2 mal so groß wie letztere ist, so ergibt sich, wie die Zahlenausrechnung sofort zeigt, für das Verhältnis $A_m : A_u$ öfters ungefähr der Wert 2.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat diese Untersuchung unterstützt, wofür ich meinen besten Dank aussprechen möchte.

Freiburg i. Br., Math.-physik. Institut der Universität. Nov. 1926.

---

[1]) G. Masing und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 174, 1924.

[2]) Exakte Messungen sind nur von M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926, an Wismut gemacht worden.

Zur Deutung der Molekelspektren. I.

Von F. Hund, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 13 Abbildungen. — (Eingegangen am 19. November 1926.)

Als Analogon zur mehratomigen Molekel wird mit Hilfe der Quantenmechanik ein System von einem Freiheitsgrad untersucht, dessen potentielle Energie mehrere Minima hat. Es ergibt sich die Möglichkeit der Zuordnung der stationären Zustände eines solchen Systems zu denen von Teilsystemen, die durch unendliches Entfernen der Minima voneinander oder durch Unendlichwerden der potentiellen Energie zwischen ihnen entstehen. Entsprechend ergibt sich (im Gegensatz zur klassischen Theorie) ein adiabatischer Zusammenhang zwischen den Zuständen zweier getrennter Atome oder Ionen, den Zuständen einer zweiatomigen Molekel und den Zuständen eines Atoms, das durch Vereinigung der Kerne entstanden gedacht werden kann. Dieser Zusammenhang gestattet die Angabe eines qualitativ gültigen Termschemas der Molekel und erlaubt eine Erläuterung der Begriffe „polare Molekel" und „Ionengitter".

Das Ziel dieser Arbeit soll sein, einige Wege zu zeigen zum qualitativen Verständnis derjenigen Züge in den Bandenspektren, die auf der Bewegung der Elektronen beruhen. Die genaue Berechnung der stationären Zustände einer Molekel dürfte noch schwieriger sein als die entsprechende Aufgabe beim Atom. Beim Atom gelangte man jedoch durch vereinfachte Modellvorstellungen mit übersichtlichen Kopplungsverhältnissen zu einem Verständnis der verschiedenen Typen von Spektren und der Mannigfaltigkeit ihrer Terme. Dabei war die Tatsache günstig, daß man (wegen der adiabatischen Invarianz der Quantenzahlen) auch mit einem Modell, dessen Kopplungsverhältnisse nicht mehr ganz der Wirklichkeit entsprachen, noch die richtige Zahl der Terme bekam. Ähnliches dürfte auch bei Molekeln möglich sein.

Für die optischen Spektren der Molekeln ist (außer der Schwingung und Rotation des Kerngerüstes) die Bewegung der äußeren Elektronen wesentlich. Als klassisches Modell einer solchen Bewegung in zweiatomigen Molekeln bietet sich dar die Bewegung eines geladenen Massenpunktes (Elektrons) in einem Kraftfeld, dessen Potential die Form

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2)$$

hat, wo r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons von zwei festen Punkten (den Kernen) sind und U_1 und U_2 Zentralfelder bedeuten, wie sie bei Atommodellen vorkommen. Dabei ist zunächst vernachlässigt, daß der Abstand der beiden Kerne der Molekel durch die Bewegung des Leuchtelektrons mitbestimmt ist. Auf eine Folgerung aus diesem Modell einer

Molekel hat Bohr gelegentlich hingewiesen[1]); es folgt daraus die Existenz von Termserien, für die eine Rydberg-Ritzsche Formel gilt.

Die Bewegungen dieses klassischen Modells sind in zwei Grenzfällen leicht zu übersehen. Nehmen wir zunächst die Kerne als verschieden an, um einer Resonanz zu entgehen[2]). Wenn dann der Abstand der Kerne sehr groß ist, so ist das Elektron (außer wenn seine Bahndimensionen ebenfalls sehr groß sind) in der Nähe des einen Kernes, und seine Bewegung ist genähert die eines Elektrons in einem Atommodell, das unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes steht. Auch wenn der andere Kern mit seiner Umgebung ein neutrales Gebilde ist, macht sich, wenigstens bei stärkerer Annäherung, ein solcher Effekt bemerkbar. Nach dem Korrespondenzprinzip erhalten wir daher (wenn wir den Elektronendrehimpuls s zunächst weglassen) eine durch n, l, m bestimmte Termmannigfaltigkeit, wenn der Einfluß des zweiten Atoms oder Ions gering ist (wie im quadratischen Starkeffekt eines Atoms), oder eine durch die den elliptischen Koordinaten ξ, η, φ entsprechenden Quantenzahlen $n = n_\xi + n_\eta + n_\varphi$, $\mathfrak{n} = n_\xi - n_\eta$, $m = n_\varphi$ bestimmte bei sehr starker Einwirkung. Der letztere Fall ist analog dem linearen Starkeffekt eines Atoms mit wasserstoffähnlicher Termordnung (dessen klassisches Modell ja in parabolischen Koordinaten ξ, η, φ separierbar ist).

Den anderen Grenzfall, in dem die Bewegung unseres klassischen Modells leicht zu übersehen ist, erhalten wir, wenn wir den Kern eines Atoms durch zwei nahe beieinander liegende Kerne ersetzen. Die Bewegungen dieses Modells lassen sich durch eine einfache Störungsrechnung übersehen; das Leuchtelektron erhält drei nichtentartete Freiheitsgrade. In der Quantentheorie liefert dies eine Termordnung, die qualitativ dieselbe ist wie die im Starkeffekt. Ein durch n und l bestimmter Term spaltet (s wird vernachlässigt) in mehrere, durch m gekennzeichnete Terme auf; Werte von m, die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden, liefern dabei dieselben Terme.

Der der Wirklichkeit mehr entsprechende Fall unseres Modells liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen und hat, wenn die Abweichungen der potentiellen Energie von $-\frac{Ze^2}{r}$ nicht groß sind, Ähnlichkeit mit dem Problem der zwei Zentren. Dieses ist bekanntlich in elliptischen Koordinaten ξ, η, φ separierbar. Bei klassischer Rechnung[3]) liefert es (von

[1]) Siehe z. B. M. Born, Atommechanik I, Berlin 1925, S. 185.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.
[3]) W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922. K. F. Niessen, Diss. Utrecht 1922.

Grenzfällen abgesehen) zwei Bewegungstypen, die in bekannter Weise durch die Fig. 1 dargestellt werden. Bei gleichen Kernen ist bei dem einen Typ (I) die Bewegung symmetrisch, bei dem anderen (II) unsymmetrisch in den Kernen. Die durch n_ξ, n_η, n_φ gekennzeichneten Bahnen I gehen bei weiterer Annäherung der Kraftzentren adiabatisch über in Bahnen n, l, m unseres Modells mit den nahen Zentren. Die durch n_ξ, n_η, n_φ gekennzeichneten Bahnen II lassen sich durch Auseinanderführen der Kerne und geeignete Verstärkung der Einwirkung des anderen Kernes und seiner Umgebung überführen in die ebenfalls durch $n_\xi, n_\eta, n_\varphi = m$ gekennzeichneten Bahnen des Starkeffektes in sehr starken Feldern (der der Termordnung nach dem linearen Starkeffekt von Wasserstoff entspricht).

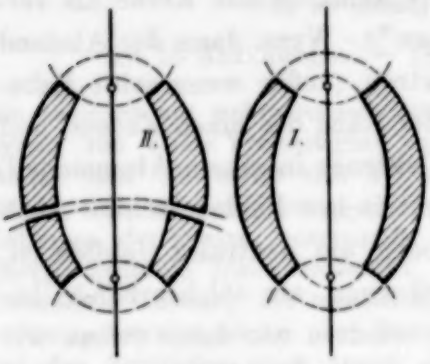


Fig. 1.
Bahntypen im Zweizentrenproblem der klassischen Mechanik.

Der ganze Übergang vom Fall der weit getrennten Kerne bis zum Fall der sehr nahen Kerne läßt sich im klassischen Modell nicht adiabatisch ausführen. Gehen wir bei gegebenen Quantenzahlen vom Grenzfall der weit getrennten Kerne aus, so kommen wir zunächst zum Bahntypus II; aber bei einem gewissen Kernabstand ist dieser nicht mehr möglich. Die klassische Bewegung wird eine Limitationsbewegung. Das entsprechende geschieht, wenn man von der anderen Seite, dem Fall der sehr nahen Kerne, herkommt; bei einem gewissen Abstand der Kerne wird der Bahntyp I unmöglich und die Bewegung wird eine Limitation. Ein adiabatischer Übergang über den Limitationsfall hinweg ist wegen der verschwindenden Frequenz nicht möglich. Ein formaler Übergang läßt sich ausführen, wenn man die beiden Bahnen II betrachtet, die zu je einem der Kerne gehören und deren $J_\eta = \oint p_\eta d\eta$ bei gleichem J_ξ und J_φ so gewählt sind, daß der Limitationsfall bei demselben Kernabstand eintritt, und wenn man nach Unterschreitung dieses Abstandes J_η gleich der Summe der bisherigen Werte setzt. Fig. 1 stellt diese Bahnen auf beiden Seiten des Limitationsfalles dar.

Diese in der klassischen Theorie auftretende Schwierigkeit verschwindet bei Anwendung der Quantenmechanik. Da sie nicht bloß beim Zweizentrenproblem auftritt, sondern auch bei viel einfacheren Systemen, auch solchen von einem Freiheitsgrad, wollen wir das quantentheoretische

Verhalten solcher Systeme an einem eindimensionalen Beispiel studieren. Das Wesentliche ist offenbar, daß die Potentialfunktion $U(x)$ gewisse Werte mehr als zweimal annehmen kann, andere nur zweimal, so daß die Zahl der Nullstellen von $U(x) - W$ sich bei Änderung eines Parameters plötzlich ändern kann. Wir benutzen dabei Schrödingers Methode der Wellenmechanik, da sie vermittelst der Eigenfunktionen eine anschauliche Beschreibung der stationären Zustände ermöglicht.

Nach dem Studium solcher einfacher Fälle kehren wir zum Zweizentrenproblem zurück und machen Anwendungen auf die Termordnung zeiatomiger Molekeln.

Adiabatische Invarianz bei einem Freiheitsgrad.

Die klassische Mechanik kennt einen Satz von der adiabatischen Invarianz der Wirkungsvariabeln eines periodischen Systems. Wenn die Energiefunktion von einem Parameter α abhängt, so durchläuft bei adiabatischer Änderung von α das System gerade die Zustände, die bei den verschiedenen Werten des konstant gedachten Parameters α die gleichen Werte der Wirkungsvariabeln haben. Diesem Satz entspricht die Ehrenfestsche Adiabatenhypothese: Bei adiabatischer Änderung von α durchläuft ein atomares System Zustände, die auch bei den verschiedenen Werten des konstant gedachten Parameters α Quantenzustände sind [1]).

Diese Änderung des Zustandes können wir mit Hilfe Schrödingers Wellengleichung an einem eindimensionalen Beispiel erläutern. Die stationären Zustände eines Systems mit der Energie $U(x)$ entsprechen Lösungen $\psi(x)$ der Differentialgleichung

$$\psi'' = \psi[U(x) - W],$$

die gewisse Randbedingungen erfüllen. Wenn $U(x)$ an beiden Enden eines Intervalls unendlich und auch $\int U(x)\,dx$ unendlich wird, so lauten die Randbedingungen $\psi = 0$. Wenn das Intervall unendlich groß ist und wir uns auf das Punktspektrum beschränken, so lauten sie ebenfalls $\psi = 0$. (Fälle, in denen ψ eine Periodizitätsbedingung zu erfüllen hat, seien hier nicht betrachtet.) Für die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines solchen Problems gilt dann der Satz: Ordnet man die Eigenfunktionen in der Reihenfolge ihrer Eigenwerte, so teilt die n-te Eigenfunktion

[1]) M. Born (ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926) zeigt, daß aus der neuen Quantenmechanik tatsächlich dieser Satz folgt.

durch ihre Nullstellen (Knotenpunkte) das x-Intervall in genau n Teile [1]). Man kann also die stationären Zustände durch Quantenzahlen 0, 1, 2 ... bezeichnen, wo die Quantenzahl die Zahl der Nullstellen der Schrödingerschen Eigenfunktion ist. Für unsere Betrachtungen ist wesentlich, daß es ganz gleichgültig ist, ob $U(x) - W$ für alle Eigenwerte W die gleiche Zahl Nullstellen hat oder nicht. Auch bei Potentialfunktionen $U(x)$ von der Form, wie sie Fig. 2 darstellt, erhalten wir zu jeder Zahl von Nullstellen einen Eigenwert und damit eine einfach geordnete Folge von stationären Zuständen des entsprechenden mechanischen Systems. Ändern wir $U(x)$ ein wenig, so bleiben im allgemeinen die bisherigen Eigenwerte nicht erhalten; aber in der Nachbarschaft eines jeden von ihnen gibt es einen neuen Eigenwert, dem die gleiche Zahl Nullstellen entspricht. Das gilt auch, wenn bei dieser Änderung von $U(x)$ die Zahl der Nullstellen von $U(x) - W$ sich ändert. Hier zeigt sich ein großer Unterschied gegen das Verhalten solcher Systeme in der klassischen Bewegung. Beim Überschreiten einer Stelle, wo sich die Zahl der Nullstellen $U(x) - W$ ändert, ist eine Zuordnung von Bewegungen mit gleichem Wert des Phasenintegrals

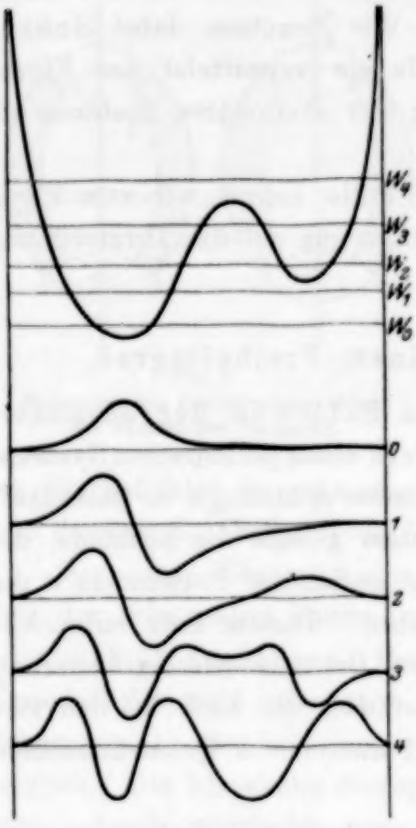


Fig. 2.

$$\oint p_x dx = \oint \sqrt{2\mu[W - U(x)]}\, dx$$

diesseits und jenseits dieser Stelle gar nicht möglich.

Dieses einfache Verhalten in der Quantenmechanik sei noch etwas näher an den Eigenfunktioner erläutert. Fig. 2 gibt eine (nur qualitativ gültige) Darstellung der Eigenwerte W und Eigenfunktionen ψ zu einer Funktion $U(x)$. Es müssen hier einige Worte über die physikalische Bedeutung des Verhaltens der Eigenwerte gesagt werden. Beim Eigen-

[1]) Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, 1924, S. 366.

wert W_0 des dargestellten Falles hat man wohl ein Recht zu sagen, die bewegte Partikel schwingt um die linke Gleichgewichtslage. Im Falle W_2 hat es schon keinen Sinn mehr, die Partikel einem der beiden Gebiete zuzuschreiben, in denen $U(x) - W$ negativ ist. Während wir in der klassischen Mechanik Bewegungen haben, bei denen die Partikel um die linke Gleichgewichtslage schwingt, solche, bei denen sie um die rechte Gleichgewichtslage schwingt, und endlich solche, bei denen sie beide durchläuft, haben wir in der Quantenmechanik einen allmählichen Übergang von einem Zustand, den man als Schwingen in einem Teilgebiet ansprechen kann, zu Zuständen, bei denen die Schwelle von $U(x)$ kaum noch einen Einfluß hat.

Für uns ist nun die Frage sehr wichtig, was geschieht, wenn man die Schwelle in einem Potential $U(x)$ der eben betrachteten Form immer höher und schließlich unendlich hoch macht, so daß das Gebiet in zwei vollständig getrennte Teile zerfällt. Wir gehen von einem Fall aus, wo die Schwelle schon recht hoch ist, und erhöhen nun die Schwelle, indem wir in einem sehr kleinen x-Intervall $U(x)$ sehr steil führen, doch so, daß $\int U(x)\,dx$ beliebig groß wird. Für die Eigenfunktionen bedeutet das, daß

$$\int \psi'' dx = \psi . \int [U(x) - W]\,dx$$

oder die Änderung von ψ', verglichen mit ψ selbst, sehr groß wird. Die Eigenfunktionen erhalten an der Stelle der Schwelle bei festgehaltenem Funktionswert einen immer stärkeren Knick, oder bei festgehaltenem Maximalwert der Eigenfunktionen (oder bei einer ähnlichen Normierung des noch willkürlichen Faktors) werden sie an der Stelle der Schwelle fast Null (Fig. 3). Sie werden genau Null bei unendlich hoher Schwelle.

Man kann nun die stationären Zustände des Ausgangssystems den stationären Zuständen der beiden Teilsysteme, in die es zerfällt, adiabatisch zuordnen. Dabei nehmen wir zunächst an, bei noch nicht ganz vollzogener Trennung falle keine Nullstelle irgend einer Eigenfunktion auf die Trennungsstelle (entsprechend Fig. 3). Man sieht leicht, daß eine weitere Erhöhung der Schwelle eine Vergrößerung des Eigenwertes bewirkt; bei vollständiger Trennung wird dann entweder ein Eigenwert des einen oder des anderen Teilsystems erreicht. Wenn ein Eigenwert des linken Teilsystems erreicht wird (z. B. W_0 der Fig. 3), so hat die Eigenfunktion bei fast vollzogener Trennung im rechten Teilgebiet nahe bei Null liegende Werte, und bei vollzogener Trennung ist sie dort genau Null (Fig. 4). Man sieht, daß man bei Trennung des Gebietes genau die

Eigenwerte und Eigenfunktionen und damit die stationären Zustände der Teilgebiete bekommt. Und zwar bleibt die energetische Reihenfolge nach der Trennung dieselbe. Das Zuordnungsschema (Fig. 5) ist also sehr einfach, man zeichne sich die Eigenwerte (Energien) der Zustände des Gesamtsystems und der Teilsysteme auf und ordne den tiefsten Wert des

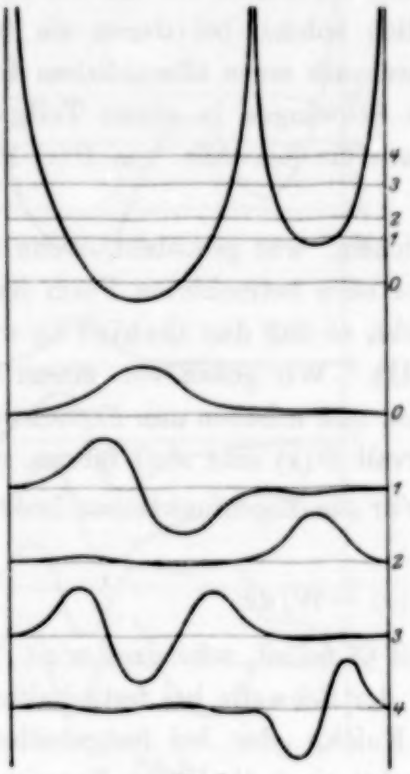


Fig. 3.
Fast getrennte Teilgebiete.

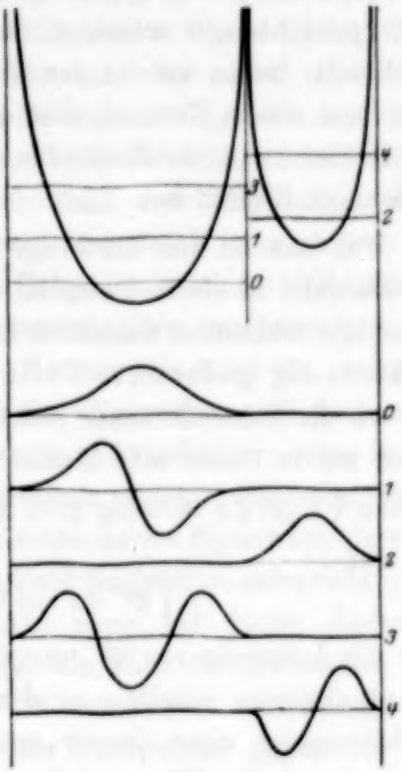


Fig. 4.
Getrennte Teilgebiete.

Gesamtsystems dem tiefsten der Teilsysteme zu, den zweittiefsten des Gesamtsystems dem zweittiefsten der Teilsysteme usw.

Wenn irgendwo eine schon vorhandene Nullstelle der Eigenfunktionen im Grenzfall vollständiger Trennung gerade auf die Trennungsstelle fällt, so ändert das steile Erhöhen der Schwelle an dieser Eigenfunktion (wegen $\psi = 0$) nichts Wesentliches und die Funktionswerte nähern sich in keinem Teilgebiet für alle Koordinatenwerte der Null. Die betrachtete Eigenfunktion der Gesamtgebiete geht in eine Eigenfunktion des einen und in eine Eigenfunktion des anderen Teilgebietes über. Aber in diesem Falle nähert sich auch die vorhergehende Eigenfunktion (also die mit einer Nullstelle weniger) den gleichen Eigenfunktionen der beiden Teilgebiete. Es sind hier zwei Eigenfunktionen des Gesamtgebietes zwei Eigenfunktionen der Teilgebiete zugeordnet. Unmittelbar vor der Durchtrennung

sind die betreffenden Eigenwerte des Gesamtgebietes schon nahezu gleich, die Eigenfunktionen aber verschieden. Man kann den Grenzübergang zu den Eigenfunktionen der Teilgebiete hier auch so führen, daß man die Eigenfunktionen sich wirklich als Amplituden einer Schwingung denkt mit der Frequenz W. Dann liefern die beiden betrachteten Eigenfunktionen Schwebungen, bei denen abwechselnd die ganze Energie in dem einen und in dem anderen Teilgebiet ist. Führt man die Trennung im geeigneten Augenblick aus, so erhält man eine Schwingung, die einer Eigenfunktion des einen Gebietes entspricht. Führt man sie in einem geeigneten anderen Augenblick aus, so erhält man eine Schwingung, die einer Eigenfunktion des anderen Gebietes entspricht.

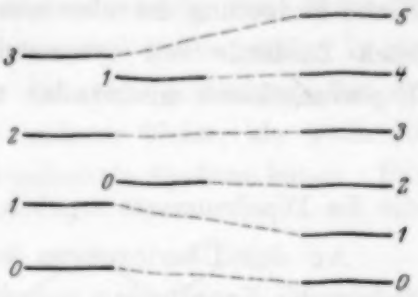


Fig. 5.
Zuordnung der Terme bei Trennung der Teilgebiete.

Dieser zuletzt betrachtete Fall tritt immer dann auf, wenn die Teilgebiete gleich sind (Fig. 6). Es gehören dann immer zwei aufeinanderfolgende stationäre Zustände des Gesamtgebietes zu zwei gleichen Zuständen der Teilgebiete. In diesem Falle hat es natürlich vor der Trennung niemals Sinn zu sagen, die Partikel schwingt in einem Teilgebiet, vielmehr dürfte das wirkliche Verhalten auch Ähnlichkeit mit einer Schwebung haben; man könnte vielleicht sagen, die Partikel ist eine Zeitlang in dem einen, dann eine Zeitlang in dem anderen Teilgebiet.

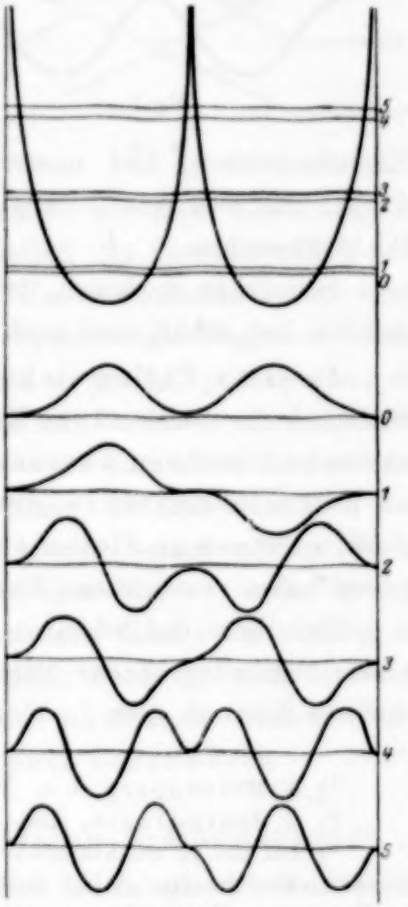


Fig. 6.
Fast getrennte gleiche Teilgebiete.

Von den beiden Eigenfunktionen, die zu gleichem Eigenwert gehören, ist die eine symmetrisch in den Teilgebieten (d. h. sie ändert sich nicht bei ihrer Vertauschung), die andere unsymmetrisch (sie ändert ihr Zeichen bei ihrer Vertauschung). Sie verhalten sich darin formal wie die beiden Eigenfunktionen, die nach Heisenberg und

Dirac[1]) bei Systemen mit zwei Elektronen auftreten und dort im Grenzfall verschwindender Kopplung gleichen Eigenwert haben. Die physikalische Bedeutung ist aber eine andere. In unserem Falle kombinieren auch Zustände mit symmetrischen und solche mit unsymmetrischen Eigenfunktionen miteinander, wie die Betrachtung der Integrale

$$\int x \psi_1 \psi_2 d x,$$

die die Dipolmomente ergeben, zeigt[2]).

An den Überlegungen ändert sich nichts Wesentliches, wenn das Gebiet der Koordinate x unendlich ist und die Potentialfunktion die Form der Fig. 7 hat und wenn die Trennung der Gebiete so ausgeführt wird, daß die Schwelle die Höhe von $U(\infty)$ erhält und unendlich breit wird. In diesem Falle hat das System ein diskretes und ein kontinuierliches Spektrum von Eigenfunktionen, und unsere Überlegungen gelten für das diskrete. Ferner läßt sich eine Teilung eines Gebietes in mehr als zwei Teilgebiete leicht übersehen.

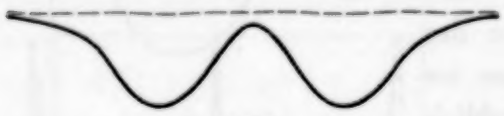


Fig. 7.

In solchen Systemen, bei denen ψ eine Periodizitätsbedingung zu erfüllen hat, erhält man auch im wesentlichen die gleichen Ergebnisse[3]).

In allen Fällen sieht man, daß bei einer Teilung des Gebietes kein stationärer Zustand verloren geht. Jeder geht in einen stationären Zustand eines der Teilgebiete über. Wenn es mehrere Zustände der Teilgebiete mit gleicher Energie gibt, gehören zu diesen ebensoviel Zustände des Gesamtgebiets (diese haben verschiedene Energie).

Der Satz, daß bei einer adiabatischen Änderung eines Systems von einem Freiheitsgrad der tiefste Zustand stets in den tiefsten, allgemein der $n$te Zustand stets in den $n$ten übergeht, bedarf einer physikalisch

---

[1]) W. Heisenberg, l. c. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

[3]) Auf die in der klassischen Mechanik bestehende Schwierigkeit, die Librationen eines um eine Achse drehbaren Körpers mit abnehmendem äußeren Felde in Rotationen überzuführen, stößt schon P. Ehrenfest (Verslagen Akad. Amsterdam, Nat. Afd. **22**, 586, 1913; vgl. auch N. Bohr, Abhandl. u. Atombau, Braunschweig 1921, S. 127). In der Quantenmechanik ist der Zusammenhang sehr leicht zu übersehen. Zunächst gibt es keinen scharfen Unterschied zwischen den beiden Bewegungstypen. Mit abnehmendem äußeren Felde rücken je zwei Eigenwerte des Systems einander näher und fallen im Grenzfall des verschwindenden Feldes (kräftefreier Rotator) zusammen.

sehr wichtigen Ergänzung. Denken wir uns z. B. ein System, dessen potentielle Energie zwei ungleiche Minima, etwa links ein tieferes, rechts ein weniger tiefes Minimum, und dazwischen eine sehr hohe Schwelle hat, durch adiabatische Änderung eines Parameters α übergeführt in ein System, dessen potentielle Energie rechts das tiefere Minimum hat, so geschieht die Zuordnung der Zustände in anderer Weise, als wenn die Schwelle unendlich hoch ist und wir zwei getrennte Systeme haben. Für endlich hohe Schwelle haben wir etwa die in Fig. 8 durch ——— angegebene Zuordnung und für unendlich hohe Schwelle die durch – – – angegebene Zuordnung. Den stetigen Anschluß des Falles mit endlich hoher Schwelle an den Fall mit unendlich hoher Schwelle haben wir uns folgendermaßen zu denken. Betrachten wir zunächst den Fall der getrennten Teilgebiete als erste Näherung, so kann man in nächster Näherung den Einfluß des Zusammenhangs der Teilgebiete so auffassen, daß er eine Wahrscheinlichkeit für einen Quantensprung bewirkt, demzufolge das System den Weg ——— einschlägt. Diese Wahrscheinlichkeit wird um so größer, je langsamer die Änderung des Systems erfolgt (je kleiner $\dot{\alpha}$ ist). Fassen wir umgekehrt bei endlich hoher Schwelle den Weg ——— als stationären Zustand auf, so ergibt sich bei immer stärkerer Erhöhung der Schwelle bei festgehaltener Änderungsgeschwindigkeit von α eine immer größere Wahrscheinlichkeit für einen Quantensprung, der dem Weg – – – des Systems entspricht. Denn die Frequenz von α hat dann die Größenordnung der Übergangsfrequenz. In der Grenze unendlich hoher Schwelle muß die Übergangswahrscheinlichkeit 1 sein. Es hat also einen Sinn, fast getrennte Systeme durch getrennte anzunähern.

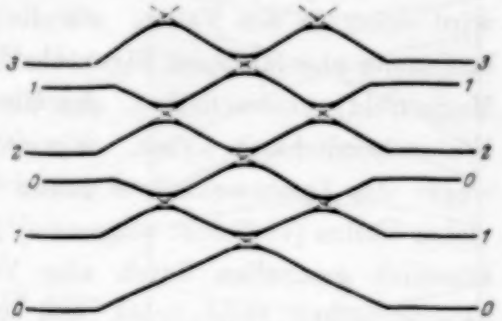


Fig. 8.

Adiabatische Invarianz bei mehreren Freiheitsgraden.

Bei Systemen mit einem Freiheitsgrad hatten wir den Vorteil, die stationären Zustände mit der Zahl der Nullstellen der Schrödingerschen Eigenfunktion numerieren zu können; ferner ließ sich leicht zeigen, daß bei adiabatischen Zuordnungen Terme sich nie überschnitten. Im Falle mehrerer Freiheitsgrade läßt sich eine solche Numerierung im allgemeinen nicht durchführen.

Wir wissen, daß bei Änderungen von Systemen mit mehreren Freiheitsgraden sich Terme schneiden können, z. B. bei den bekannten Übergängen von schwachen zu starken Magnetfeldern. Fragt man nach der Zuordnung der Terme vor Eintritt eines solchen Zusammenfallens zu den Termen nach dem Zusammenfallen, so gibt es formal zwei Möglichkeiten: entweder man läßt die Terme sich überkreuzen oder man läßt sie einander nähern, zusammenfallen und dann ohne Überkreuzung auseinander gehen. Bei einer physikalischen Änderung des Systemparameters wird sicher in den Fällen, wo die betreffenden Terme sich durch eine bestimmte physikalische Eigenschaft, etwa einen Drehimpuls (z. B. m beim Magnetfeld) unterscheiden, der Übergang mit Überkreuzen die größere Wahrscheinlichkeit haben. Ein streng adiabatischer Übergang ist hier wegen des Zusammenfallens zweier Terme nicht möglich. Mindestens in vielen Fällen [vielleicht allgemein][1]) ist das Zusammenfallen von Termen künstlich geschaffen durch eine Vereinfachung des Problems (die die Separierbarkeit ermöglicht), und bei Berücksichtigung einer vorher vernachlässigten Größe kommen die beiden Terme einander nur nahe. Es liegt hier ein ganz ähnlicher Fall vor, wie der in Fig. 8 dargestellte. Die wirkliche adiabatische Zuordnung ist etwa die durch ——— dargestellte; die Zuordnung – – – erhält man durch die Näherungsmethode. Die Abweichung der strengen Rechnung von der Näherung, also der Einfluß der „Störung", hat jedoch keine große physikalische Bedeutung, da aus Stetigkeitsgründen das gestörte System sich ähnlich verhalten muß, wie das ungestörte. Im gestörten System werden dann eben die Übergangswahrscheinlichkeiten, die den Zuordnungen – – – entsprechen, groß und in der Grenze unendlich kleiner Störung gleich 1.

Aus diesem Grunde hat es einen guten Sinn, wenn wir jetzt Systeme betrachten, die in irgendwelchen Punktkoordinaten separierbar sind, so daß die Schrödingerschen Eigenfunktionen sich als Produkte von Funktionen schreiben lassen, die nur von je einer Variabeln abhängen. Wenn das System bei einer adiabatischen Änderung in diesen Koordinaten separierbar bleibt, dann gilt der Satz: Die Energie ist eine monotone Funktion jeder der Quantenzahlen, wenn man als Quantenzahlen die Zahlen der Nullstellen der nur von einer Variabeln abhängigen Eigenfunktionsfaktoren benutzt[2]). Daraus folgt sofort, daß sich bei den

[1]) Zum Beispiel wenn einer der beteiligten Terme der tiefste Term ist. Er entspricht der Eigenfunktion ohne Knoten und muß stets in einen Term übergehen, dessen Eigenfunktion ebenfalls keine Knoten hat.

[2]) Es liegt das daran, daß bei Separation für jede der Koordinaten eine Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung auftritt, für die der oben (S. 746)

hier betrachteten adiabatischen Änderungen Terme, deren Separationsquantenzahlen bis auf eine gleich sind, nicht überschneiden können.

Ein ganz ähnlicher Satz gilt in den Fällen, wo man die in endlicher Zahl vorhandenen Terme, die zu irgendwelchen Quantenzahlen (etwa n und l) des ungestörten Systems gehören, durch eine Störungsrechnung erhält. Es ist der Satz, mit dem man die Zuordnungen der Terme in schwachen magnetischen oder elektrischen Feldern zu denen in starken Feldern macht. Er heißt dort: Terme mit gleichem m schneiden sich nicht. Seine Gültigkeit beruht darauf, daß die Werte W der Terme mit gleichem m als Wurzeln einer algebraischen Gleichung

$$F_m(W, \alpha) = 0$$

erscheinen, wo α der adiabatisch zu verändernde Parameter (etwa die Feldstärke) ist. Da diese Gleichung nur reelle Wurzeln haben kann[1]), kommt das in Fig. 9 schraffierte Gebiet der (W, α)-Ebene für $F = 0$ nicht in Frage. Die Kurven $F = 0$ erleiden also höchstens in speziellen Grenzfällen eine Überschneidung.

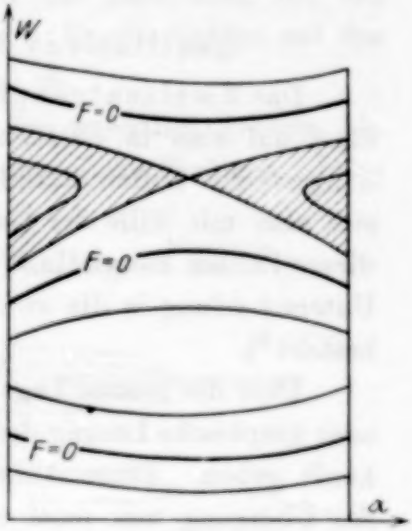


Fig. 9.

Wir gehen jetzt zu der Frage über, was bei einer Teilung des Systems in getrennte Teile geschieht. Man sieht auch hier leicht, daß kein Term verloren geht. Man denke sich zu diesem Zwecke die Eigenfunktionen anschaulich dargestellt, dann bedeutet die Trennung durch Unendlichwerden des Potentials auf einer Trennungslinie (bzw. Fläche) eine scharfe Knickung und schließlich ein Nullwerden der Eigenfunktionen. Wenn die Trennungslinie (-fläche) nicht gerade Knotenlinie (-fläche) ist, so geht jede Eigenfunktion des Gesamtgebiets in eine solche eines der Teilgebiete über. Wenn die Trennungslinie (-fläche) gerade Knotenlinie (-fläche) ist, so werden zwei Eigenwerte des Gesamtgebiets beim Übergang zur Trennung gleich und die beiden Eigenfunktionen gehen in zwei solche der Teilgebiete über, von denen je eine zu einem Teilgebiet gehört.

---

genannte Satz gilt. Auch in den Fällen, wo die Randbedingung nicht Verschwinden von ψ, sondern nur Endlichbleiben fordert, ändert sich nichts wesentliches.

[1]) Vgl. M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**. 557, 1926.

Haben wir ein separierbares System und bleibt die Separierbarkeit bei der Trennung erhalten, so gilt ganz dasselbe, wie bei einem Freiheitsgrad. Um die Zuordnung der Zustände des Gesamtsystems zu den Zuständen der Teilsysteme zu erhalten, braucht man nur die Koordinate zu betrachten, deren Gebiet getrennt wird.

Qualitatives über das Zweizentrenproblem.

Das Zweizentrenproblem (zwei feste Zentren und ein Elektron) führt auf eine in elliptischen Koordinaten ξ, η, φ separierbare Schrödingersche Differentialgleichung[1]). Die stationären Zustände lassen sich also mit Hilfe der Quantenzahlen n_ξ, n_η, $m = n_\varphi$ numerieren; jede dieser Zahlen kann alle Werte von 0 bis ∞ annehmen. Dabei fällt die Unterscheidung in die zwei Bahntypen fort, die beim klassischen Problem besteht[2]).

Über die genaue Lage der Terme kann natürlich nur eine numerische oder graphische Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung Auskunft geben. Einen Anhaltspunkt für die genäherte Lage gibt jedoch der Übergang von zwei sehr weit entfernten Kurven(-zentren) zu zwei sehr nahe beieinander liegenden Kernen.

Betrachten wir zunächst den Fall ungleich geladener Kerne. Bei unendlich großem Abstand besteht dann das Termsystem aus den Termen, die der Bewegung des Elektrons um den einen Kern entsprechen, und aus den Termen, die der Bewegung um den anderen Kern entsprechen (Fig. 10, links). Nähern wir jetzt die Kerne einander, so bleibt das Problem bei jeder Lage der Kerne in ξ, η, φ separierbar. Bei noch großem Abstand tritt eine Aufspaltung der Terme ein, die sehr nahe die des linearen Starkeffektes ist (Fig. 10). Gehen wir jetzt von dem Falle aus, in dem die Kerne zu einem vereinigt sind, so haben wir hier die Termordnung eines Atoms mit einem Elektron (Fig. 10, rechts); führen wir die Kurve etwas auseinander, so spaltet jeder Term auf, und zwar treten zu gegebenem n des Ausgangsterms alle Möglichkeiten von n_ξ, n_η, m auf, bei denen

$$n_\xi + n_\eta + m = n$$

ist (wir zählen n um 1 niedriger als gewöhnlich).

---

[1]) Die Differentialgleichung ist von W. Alexandrow (Ann. d. Phys. **81**, 603, 1926) behandelt. Sein Ansatz zur Lösung kann jedoch nicht allgemein genug sein, da man leicht einsieht, daß auch für $m = 0$ und $m = 1$ Lösungen existieren müssen. Anm. bei der Korrektur: Ö. Burrau hat mittlerweile eine numerische Lösung der Gleichung für die tiefsten Zustände ausgeführt (vgl. eine demnächst in den Naturwissenschaften erscheinende kurze Mitteilung).

[2]) Vgl. W. Pauli, l. c. und K. F. Niessen, l. c.

Die Zuordnung der Terme bei großem Kernabstand zu den Termen bei geringem Kernabstand hat so zu erfolgen, daß zunächst n_ξ und m ungeändert bleiben. In n_η entspricht die Zuordnung unserem oben allgemein behandelten Fall; die Terme des Gesamtsystems (nahe Kerne) werden in ihrer energetischen Reihenfolge den Termen der Teilsysteme (entfernte Kerne) zugeordnet. In Fig. 10 ist die Zuordnung für den dort angenommenen Fall dargestellt ($Z_1 : Z_2 = 5 : 3$); die Zahlen auf den den Übergang darstellenden Linien sind n_ξ, n_η, m.

Im Falle gleicher Kerne haben wir bei unendlich großem Abstand der Kerne das Termsystem eines Atoms mit einem Elektron. Jeder

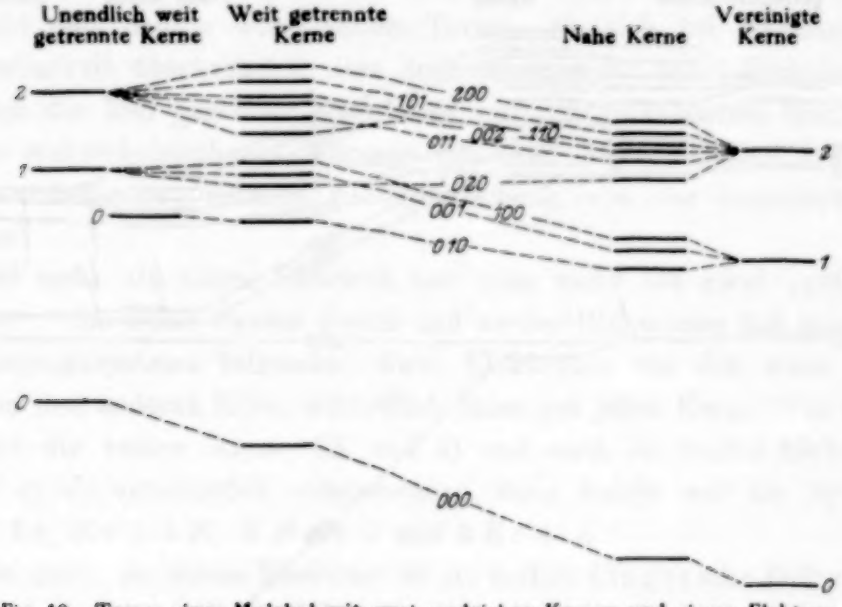


Fig. 10. Terme einer Molekel mit zwei ungleichen Kernen und einem Elektron.

Term hat aber das doppelte Gewicht wie bei einem Atom, da das Elektron um jeden der beiden Kerne laufen kann. Bei Annäherung der Kerne spaltet jeder dieser Terme in die durch n_ξ, n_η, m bestimmten Komponenten und jede dieser Komponenten in zwei auf. Diese Terme gehen dann in die Terme bei nahen Kernen über. Um den ganzen Übergang übersichtlicher zu gestalten, ist Fig. 11 so gezeichnet, als würde jeder der unendlich weit entfernten Kerne in ein homogenes elektrisches Feld gebracht, dann das Feld durch den anderen Kern ersetzt und schließlich die Kerne einander genähert. Bei der Ersetzung des homogenen Feldes durch den anderen Kern spaltet jeder Term in zwei auf: n_ξ und m bleiben ungeändert, $n_\eta = 0$ geht in $n_\eta = 0$ und $n_\eta = 1$ über, $n_\eta = 1$ in $n_\eta = 2$ und $n_\eta = 3$ usw. In Fig. 11 sind für

späteren Gebrauch die zu gleichem n gehörigen s, p ....-Terme unterschieden.

Wir haben bisher den Fall betrachtet, daß das Kraftfeld von zwei Punktladungen herrührt und hatten für die Zuordnungen immer von der Tatsache der Separierbarkeit Gebrauch gemacht. Für die Anwendung auf Molekeln interessiert aber auch der Fall, bei dem

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2)$$

ist, wo U_1 und U_2 allgemeinere Funktionen sind. Dann ist das Problem nicht mehr in elliptischen Koordinaten separierbar und von unseren Ergebnissen

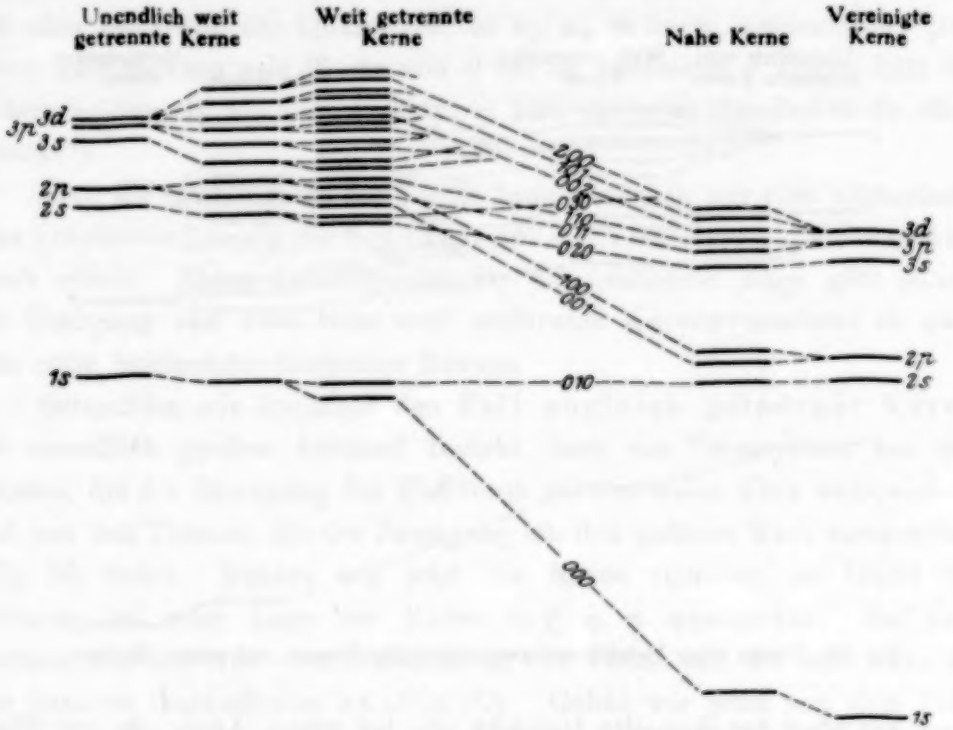


Fig. 11. Terme einer Molekel mit zwei gleichen Kernen und einem Elektron.

bleibt zunächst nur das bestehen, daß beim Übergang von mit getrennten Kernen zu nahen kein Term verloren geht. In vielen Fällen hilft aber der obengenannte algebraische Zuordnungssatz: Terme mit gleichem n und m schneiden sich nicht, solange die n-Ordnung nicht gestört wird. Man denke sich dazu zunächst jedes der beiden Kraftzentren in ein homogenes elektrisches Feld gebracht, dieses lasse man so stark werden, daß die elektrische Aufspaltung groß gegen den feldfreien Abstand der Terme mit verschiedenem l und gleichem n wird. Dann ist das System genähert in parabolischen Koordinaten separierbar. Die Zuordnungen der Terme bei den bisherigen Veränderungen lassen sich mit der genannten m-Regel

angeben. Nun ersetze man das homogene Feld durch das Feld des anderen Kraftzentrums und führe die Zentren zusammen. Dabei wird die separierbare Näherung schlechter und schlechter. Wenn sie aber noch so lange einigermaßen gilt, bis die n-Ordnung des Endsystems hergestellt ist (und bei hinreichend kleiner Abweichung vom Felde zweier Punktladungen ist dies der Fall), so kann man die Zuordnung der durch n_ξ, n_η, m beschriebenen Terme bei mäßig getrennten Kernen zu den durch n, l, m beschriebenen Termen bei sehr nahen Kernen wieder mit Hilfe des m-Zuordnungssatzes ausführen. Eine solche Zuordnung ist in Fig. 11 angegeben[1]).

Hier ist zu beachten, daß bei strengerer Rechnung die Zuordnung vielleicht eine andere wird, indem Terme, die sich bei Annahme der Separierbarkeit überkreuzen, dies dann nicht mehr tun. Trotzdem hat natürlich die hier gegebene Zuordnung einen physikalischen Sinn, eben den des wahrscheinlichen Übergangs bei einer physikalischen Änderung des Kernabstandes, solange die Abweichung von der Separierbarkeit klein ist.

Bei mehr als einem Elektron hat man mehr als zwei „getrennte Systeme". Im Falle zweier Kerne und zweier Elektronen hat man z. B. als Ausgangssysteme folgende: Zwei Elektronen um den einen Kern, zwei um den anderen Kern, schließlich eines um jeden Kern. Wir wollen zunächst die beiden Kerne (K und k) und auch die beiden Elektronen (E und e) als verschieden voraussetzen; dann haben wir die Systeme: $KE + ke$, $Ke + kE$, $KEe + k$ und $kEe + K$.

Bei mehr als einem Elektron ist die Schrödingersche Differentialgleichung auch beim Potential

$$-\frac{Z_1 e}{r_1} - \frac{Z_2 e}{r_2}$$

nicht mehr separierbar. Die Zuordnung der Terme in den getrennten Systemen zu den Termen im System mit einem Kern der Ladung $Z_1 + Z_2$ ist dann von der Art der Überführung abhängig. Bei zwei Kernen und zwei Elektronen können wir zwei Grenzfälle leicht übersehen: Wir nehmen zunächst sehr geringe Kopplung der Elektronen an, dann ist die Schrödingergleichung genähert separierbar, und für jedes Elektron einzeln gelten unsere bisherigen Überlegungen. Betrachten wir bei jedem Elek-

[1]) Hier ist allerdings nicht sicher, ob die Voraussetzungen der Anwendbarkeit dieses Satzes gegeben sind oder ob nicht doch wegen der Separierbarkeit, zwar nicht in elliptischen Koordinaten ξ, η, aber doch in ähnlichen Koordinaten, Überschneidungen von Termen mit gleichem m vorkommen.

tron nur die Abhängigkeit von einer Quantenzahl, indem wir uns z. B. auf s-Terme beschränken, so erhalten wir die Termmannigfaltigkeit der Tabelle 1 (die Indizes geben die Quantenzahlen der Elektronen an).

Tabelle 1.

Getrennte Systeme	Vereinigte Systeme
. . . .	. . . .
$k E_2 e_1 + K$	$E_4 e_2$
$k E_1 e_2 + K$	$E_2 e_4$
$k E_1 + K e_2$	$E_2 e_3$
$k E_2 + K e_1$	$E_4 e_1$
$K E_2 + k e_1$	$E_3 e_2$
$K E_1 + k e_2$	$E_1 e_4$
$K E_2 e_1 + k$	$E_3 e_1$
$K E_1 e_2 + k$	$E_1 e_3$
$k E_1 e_1 + K$	$E_2 e_2$
$k E_1 + K e_1$	$E_2 e_1$
$K E_1 + k e_1$	$E_1 e_2$
$K E_1 e_1 + k$	$E_1 e_1$

Die Anordnung der Terme der getrennten Systeme entspricht einem Falle, bei dem die Ladung von K etwas größer ist als die von k, und E etwas fester gebunden ist als e. Für $E = e$ fallen gewisse Terme zusammen, und wir müssen nach Paulis Äquivalenzregel gewisse Terme streichen.

Die andere Art der Überführung der getrennten Systeme in das vereinigte sei folgende: Wir denken uns die Verschiedenheit der Elektronen so groß, daß wir zur Berechnung der Bewegung von e stets die Ladung von E kontinuierlich und kugelsymmetrisch verteilen können. Dann können wir die Zuordnung so ausführen, daß wir zunächst die Zuordnung der von E herrührenden Teile wie bisher ausführen und dann die von e wie bei einem Elektron, das um die kugelsymmetrischen Gebilde KE und k bzw. ke und K läuft. Wenn wir annehmen, daß K

Tabelle 2.

Getrennte Systeme	Vereinigte Systeme
. . . . .	. . . .
$k E_1 e_1 + K$	$E_2 e_3$
$K E_1 e_1 + k$	$E_1 e_3$
$k E_1 + K e_2$	$E_2 e_2$
$K E_1 + k e_2$	$E_1 e_2$
$k E_1 + K e_1$	$E_2 e_1$
$K E_1 + k e_1$	$E_1 e_1$

größere Ladung als k hat und daß $kE_1 + Ke_2$ noch tiefere Energie hat als $KE_1 e_2 + k$, so erhalten wir die Zuordnung der Tabelle 2.

Die Zuordnung ist eine andere als die der Tabelle 1. Um zu sehen, welche Zuordnung bei einer bestimmten speziellen Anwendung auftritt, ist der dort auftretende Fall besonders zu untersuchen.

Nach Pauli, Heisenberg und Dirac treten von den Eigenfunktionen bei zwei gleichen Partikeln nur diejenigen wirklich auf, die in

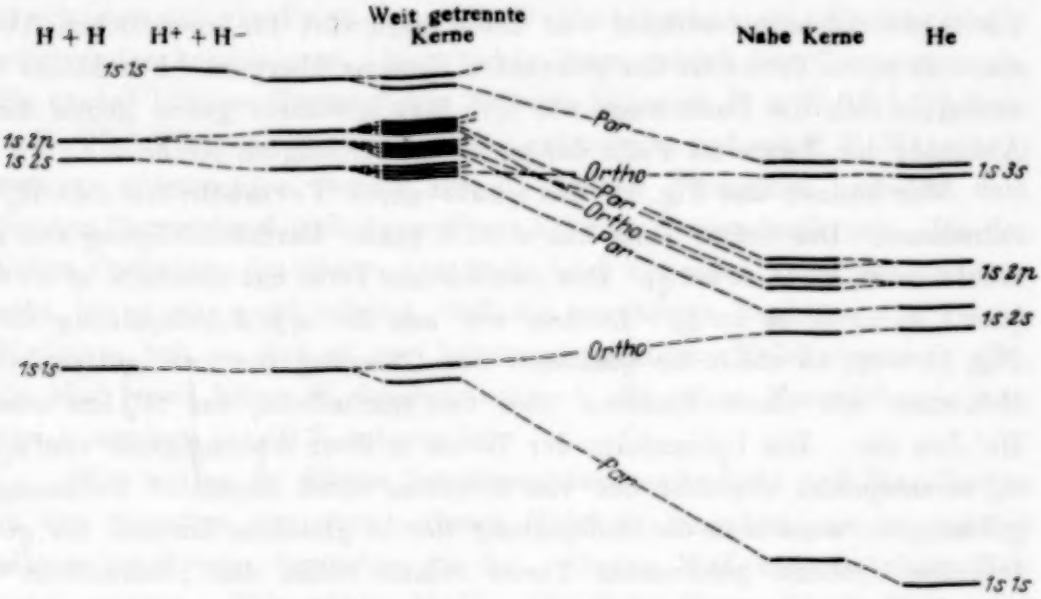


Fig. 12. Terme einer Molekel mit zwei gleichen Kernen und zwei Elektronen.

den Partikeln unsymmetrisch sind. Fig. 12 ist so gezeichnet, als hätten die Elektronen eine ganz kleine Verschiedenheit, die etwa durch eine verschiedene Richtung des magnetischen Moments bedingt wäre. Der Standpunkt für Fig. 12 ist also derselbe wie der bei Heisenberg: Ableitung des Termsystems des Parheliums und des Orthoheliums[1]) mit der Annahme, die Elektronen hätten magnetische Momente mit fester, aber für beide verschiedener Richtung. Für diesen Standpunkt erhalten wir in unserem System mit zwei Zentren und zwei Elektronen ein „Parsystem" und ein „Orthosystem", wobei wir mit Heisenberg die Zustände, deren Eigenfunktionen symmetrisch in den Elektronen sind, zum Parsystem, die mit unsymmetrischen Eigenfunktionen zum Orthosystem rechnen. Zwischen Par- und Orthosystem sind (wie bei Helium) ganz schwache Kombinationen möglich.

[1]) W. Heisenberg, l. c.

Anwendung auf Molekeln.

Die einfachste Molekel ist das positive Ion der Wasserstoffmolekel (H_2^+). Ihr Modell unterscheidet sich bei Vernachlässigung des Kreiseldrehimpulses s des Elektrons vom Zweizentrenproblem nur dadurch, daß der Abstand der Kerne nicht fest gegeben ist, sondern um eine Gleichgewichtslage schwingt[1]), die durch die Elektronenbewegung mitbestimmt wird. An Stelle jedes Terms im Zweizentrenproblem tritt eine Funktion des Abstandes r der beiden Kerne, deren Minimum die Gleichgewichtslage bestimmt und deren Termwert für unendlichen Abstand in einen Termwert der getrennten Systeme übergeht. Für kleine r verhalten sich die Funktionen wie $1/r$, ihre Abstände gehen gegen die Abstände der Terme im Falle der zu einem vereinigten Kerne.

Wir können aus Fig. 11 das qualitative Termschema des H_2^+ entnehmen. Der tiefste Term hat $m = 0$ (unter Berücksichtigung von s erhält er $m_l = 0$, $m = \frac{1}{2}$). Der zweittiefste Term hat ebenfalls $m = 0$ (bzw. $m_l = 0$, $m = \frac{1}{2}$). Denken wir uns die s, p, d-Aufspaltung der Fig. 11 weg, so stellt sie qualitativ den Übergang von zwei getrennten H-Kernen mit einem Elektron über den Starkeffekt, das H_2^+-Ion zum He^+-Ion dar. Die Reihenfolge der Terme in ihrer Abhängigkeit von n_ξ, n_η, m entspricht ungefähr der von Niessen durch klassische Rechnung gefundenen, wenn man die Aufspaltung der zu gleichem Zustand der getrennten Systeme gehörenden Terme relativ klein, die „Starkeffekt"-Aufspaltung groß annimmt[2]).

Wir gehen jetzt zu einer qualitativen Betrachtung der Wasserstoffmolekel über. Das Termschema liegt auf dem Übergang zwischen den Systemen $H + H$ und $H^+ + H^-$ einerseits und dem He-Atom andererseits. Da die Elektronenaffinität des H-Atoms, wenn sie überhaupt positiv ist, höchstens wenige Volt beträgt[3]), dürften die tiefen Terme der H_2-Molekel bei Auseinanderrücken der Kerne in Terme des Systems $H + H$ übergehen. Das Termschema dürfte etwa durch

---

[1]) Indem Heisenberg von den bei Berücksichtigung der Kernschwingung und Rotation auftretenden Eigenfunktionen im Falle gleicher Kerne nur die zuläßt, die in den beiden Kernen unsymmetrisch sind, oder nur die, die symmetrisch sind, erhält er eine Erklärung des bekannten Intensitätswechsels der Bandenlinien (vgl. eine später erscheinende Arbeit von W. Heisenberg).

[2]) Anm. bei der Korrektur. Burrau hat die Energien der Terme 0, 0, 0 und 0, 1, 0 als Funktionen von r berechnet. Das Minimum der Funktion bei 0, 0, 0 gibt die Energie des H_2^+-Ions.

[3]) Ein mit Hilfe von LiH ausgeführter Kreisprozeß spricht mehr zugunsten von negativer Elektronenaffinität, vgl. J. Kasarnowski, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.

Fig. 12 dargestellt sein (wahrscheinlich jedoch beeinflußt der Term $1s\,1s$ von $H^+ + H^-$ das Termschema noch weniger). An Stelle eines Terms im zugehörigen Zweizentrenproblem tritt auch hier eine Funktion des Kernabstandes r. Da sich zwei zentrale H-Atome höchstens mit einer Kraft anziehen, die mit einer hohen Potenz von $1/r$ geht, so ist nicht gesagt, ob alle diese Funktionen ein Minimum haben, also wirklich einem Zustand der H_2-Molekel entsprechen.

Nehmen wir eine geringe Verschiedenheit der beiden Elektronen an, so erhalten wir ein Para- und ein Orthotermsystem, die sehr wenig miteinander kombinieren. Der tiefste Term gehört dem Parasystem an, die nächst höheren Terme dieses Systems liegen im H + H 10,2 V höher, im He 20,5 V höher. Die von Lyman gefundenen und von E. E. Witmer[1]) genauer untersuchten Banden des H_2 dürften Übergänge zwischen dem tiefsten Parazustand und einem dieser höheren Parazustände sein. Da der tiefste Orthoterm in einen schon recht hoch liegenden Term des He übergeht, ist es sehr wohl möglich, daß die zugehörige Funktion von r kein Minimum hat, so daß es gar keinen zugehörigen Molekelzustand gibt. Es sind auch keine H_2-Banden bekannt, die einer Termdifferenz von etwas weniger als 13 V entsprechen.

Wir wollen in diesem Zusammenhang noch nicht auf Einzelheiten in den Spektren der verschiedenen Molekeln eingehen, sondern einige allgemeine Fragen, besonders die der polaren Molekel, an einem Beispiel erörtern. Wir wählen NaCl. Die tiefen Terme der NaCl-Molekel müssen bei Entfernung der Kerne übergehen in die tiefen Terme von $Na + Cl$ und $Na^+ + Cl^-$; die Terme von $Na^- + Cl^+$, $Na^{++} + Cl^{--}$ liegen so hoch, daß wir sie nicht zu betrachten brauchen. Für die Zuordnung der tiefen Terme dürfte es erlaubt sein, ein Na^+-Ion, ein Cl-Atom und ein Elektron zu betrachten. Wir stellen also in Fig. 13 schematisch die tiefsten Terme eines Zweizentrenproblems dar, bei dem sich ein Elektron im Kraftfeld der Gebilde Na^+ und Cl bewegt. In Fig. 13 sind angegeben die Terme, die durch Zufügung eines $3s$- und eines $3p$-Elektrons zum Na^+ und eines $3p$-Elektrons zu Cl entstehen. Ohne Berücksichtigung des nur mittels des Kreiseldrehimpulses zu verstehenden Schalenabschlusses spaltet dieser letztgenannte Term in zwei auf; einer davon fällt wegen des Schalenabschlusses aus. Die Zuordnung ist angegeben, als sei das betrachtete Zweizentrenproblem streng separierbar. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Bei streng adiabatischem Übergang erhalten

[1]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. **12**, 238, 1926.

wir auch nicht die in Fig. 13 angegebene Zuordnung, sondern der tiefste Term bei weit getrennten Kernen (Na + Cl) geht in den tiefsten Term bei nahen Kernen über. Trotzdem ist Fig. 13 im oben angegebenen Sinne gezeichnet, weil diese Zuordnung den wahrscheinlichen physikalischen Übergängen entsprechen dürfte.

Für sehr großen Abstand der Kerne gibt Na + Cl den tiefsten Term; für sehr geringen Abstand ist der tiefste Term einer, der einem Term von $Na^+ + Cl^-$ zugeordnet ist. In der Molekel müssen wir diesen als tiefsten annehmen, in Übereinstimmung mit der bisherigen Auffassung

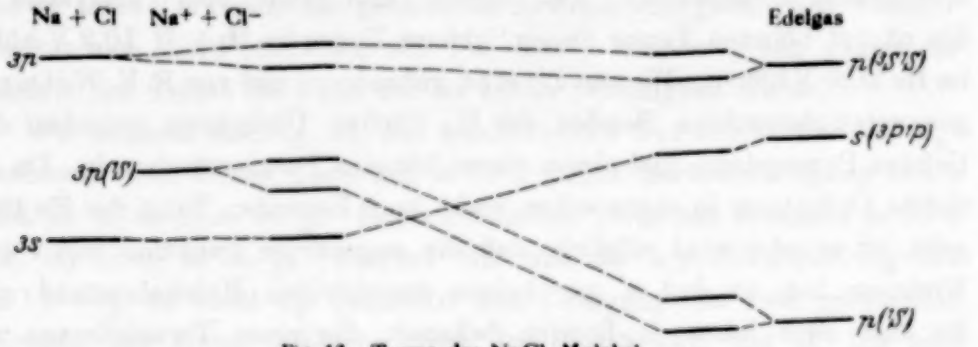


Fig. 13. Terme der NaCl-Molekel.

der NaCl-Molekel als polarer Molekel und der Schätzung ihrer Energie mittels der elektrostatischen Anziehung der Ionen Na^+ und Cl^-. Alle diese Vorstellungen bleiben ja als Näherungen bestehen; sie erhalten nur einen etwas anderen Sinn.

Unsere Überlegungen sind für die Definition der polaren Molekel wesentlich. Charakteristisch ist, daß auch für unseren Standpunkt die Scheidung in polare und nichtpolare Molekeln keine ganz strenge ist. Wir können sagen: Eine Molekel heißt polar, wenn sie bei Auseinanderführen der Kerne (etwa durch Vergrößerung der Schwingungsenergie) in den meisten Fällen in zwei entgegengesetzt geladene Ionen übergeht[1]). Die Unbestimmtheit der Definition besteht darin, daß die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in die Ionen von der Art des Auseinanderführens abhängt.

Wir sehen ferner, daß unter den Termen einer polaren Molekel auch solche sind, die übergehen in Zustände, in denen zwei neutrale Atome

[1]) J. Franck nennt eine Molekel polar, wenn die Konvergenzstelle der Schwingungsterme des Grundzustandes dem Grundzustand zweier entgegengesetzt geladener Ionen entspricht. Diese Definition enthält einen geringeren Grad von Unbestimmtheit, wie die oben angegebene, da eine bestimmte Art des Auseinanderführens betrachtet wird.

vorhanden sind. Wir verstehen, daß es möglich ist, eine polare Molekel durch Lichtabsorption unter Anregung eines Elektronensprunges in zwei neutrale unangeregte Atome zu zerlegen [1]). Dagegen kann die Zerlegung einer nichtpolaren Molekel unter Anregung eines Elektronensprunges nicht in zwei unangeregte Atome erfolgen, sondern etwa in ein unangeregtes und ein angeregtes [2]). Unter den Termen einer nichtpolaren Molekel können aber auch solche sein, die adiabatisch in Zustände zweier Ionen übergehen. Es kann also möglich sein, eine nichtpolare Molekel durch Lichtabsorption unter Anregung eines Elektronensprunges in Ionen zu zerlegen.

Für die inneren Elektronen einer Molekel dürfen wir den Abstand der Kerne als groß ansehen in dem Sinne, daß ihre Bahnen (abgesehen vom Falle gleicher Kerne) im wesentlichen nur von einem der Kerne beeinflußt sind. Es ist wohl in diesem Falle erlaubt zu sagen: Von den inneren Elektronen läuft ein Teil um den einen, ein Teil um den anderen Kern. Strenggenommen haben wir natürlich einen Zustand, der unserem Modell der Fig. 3 entspricht, wo die Werte der Eigenfunktion Ψ in dem einen Teilgebiet wesentlich größer sind als in dem anderen. Bei den äußeren Elektronen hängen die Bahnen der Elektronen schon mehr von beiden Kernen ab, doch wird auch da in manchen Fällen erlaubt sein, im Sinne einer Näherung zu sagen, die Elektronen laufen um den einen Kern. Und zwar wird dabei wesentlich sein, wie sich die Elektronen beim Auseinanderführen der Kerne ordnen. So wird man bei NaCl den bisher üblichen Sprachgebrauch festhalten und z. B. sagen, die sechs lockerst gebundenen *p*-Elektronen laufen um den Cl-Kern.

Bezeichnen wir die (in dem eben festgelegten Sinne) zu einem Kerne gehörigen Elektronen durch einen Strich, die zum anderen Kerne ge-

---

[1]) V. Kondratjew (ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926) hat durch Fortführung einer Arbeit von A. Terenin (ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926) gezeigt, daß die polare Molokel NaJ durch Lichtabsorption in ein angeregtes neutrales Na-Atom und ein unangeregtes neutrales J-Atom zerlegt werden kann. — Ich möchte hier darauf hinweisen, daß schon seit längerer Zeit Herr Prof. Franck die Meinung vertritt, daß es möglich sein muß, polare Molekeln durch Lichtabsorption mit Elektronensprung in neutrale unangeregte Atome zu zerlegen. Die Versuche, die in seinem Institut im Gange sind, lassen es jetzt (wie mir Herr Prof. Franck mitteilt) als sehr wahrscheinlich ansehen, daß die genannte Zerlegung wirklich auftritt.

[2]) Die Möglichkeit der Zerlegung nichtpolarer Molekeln durch Lichtabsorption in normale und angeregte ist durch Untersuchungen im Franckschen Institut (J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 3, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1926; H. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926) sowie durch Überlegungen von R. T. Birge und H. Sponer (Phys. Rev. **28**, 259, 1926) gezeigt.

hörigen durch zwei Striche, so hat der Grundzustand der NaCl-Molekel die Elektronenanordnung

$$(1s')^2(2s')^2(2p')^6(1s'')^2(2s'')^2(2p'')^6(3s'')^2(3p'')^6.$$

Legt man der Bezeichnung der Terme den Übergang in die eines Atoms bei zusammenfallenden Kernen zugrunde, so würde die gleiche Elektronenanordnung

$$(1s)^2(2s)^2(3s)^2(4s)^2(2p)^6(3p)^6(5s)^2(4p)^6$$

heißen.

Bei gleichen Kernen sind an jeder Elektronenbahn beide Kerne gleich stark beteiligt.

Trotzdem hat es einen gewissen Sinn, etwa die eine Hälfte der Elektronen dem einen, die andere Hälfte dem anderen Kern zuzuschreiben. Für den Grundzustand der Cl_2-Molekel scheint die Bezeichnung

$$(1s')^2(2s')^2(2p')^6(3s')^2(3p')^5\,.\,(1s'')^2(2s'')^2(2p'')^6(3s'')^2(3p'')^5$$

dem wirklichen Verhalten mehr gerecht zu werden als

$$(1s)^2(2s)^2(3s)^2(4s)^2(2p)^6(3p)^6(5s)^2(6s)^2(4p)^5(5p)^5.$$

Noch einige Worte über die Ionengitter. Von einem solchen sprechen wir, wenn der Grundzustand adiabatisch übergeht in Zustände der Ionen. Für ein solches bleiben die bisherigen Vorstellungen natürlich bestehen. Beim NaCl-Gitter wird es z. B. auch weiterhin erlaubt sein, um die Na-Kerne 10 und um die Cl-Kerne 18 Elektronen anzunehmen. Dagegen sind die Na-Elektronen strenggenommen allen Na-Kernen gemeinsam und ebenso die Cl-Elektronen allen Cl-Kernen, und zwar genau in dem gleichen Sinne, indem man sagen muß: im Zustand $1s\,2p$ ($2\,^3P$ oder $2\,^1P$) des Heliumatoms sind beide Elektronen zusammen in diesem Zustand, nicht das eine im $1s$-, das andere im $2p$-Zustand.

Mit der Verschiedenheit der Schwelle zwischen den einzelnen Partikeln eines Ionengitters und eines Metallgitters dürfte die verschiedene Leitfähigkeit zusammenhängen.

Herrn Prof. N. Bohr und Herrn W. Heisenberg habe ich für das fördernde Interesse an der Arbeit zu danken. Ebenso schulde ich Dank der Stiftung International Education Board, die meinen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglicht hat.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Über die Satelliten der Röntgendiagrammlinien.

Von **D. Coster** und **M. J. Druyvesteyn** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1926.)

Es wird eine neue Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung beschrieben. Mit dieser Röhre angestellte Versuche zeigen, daß es möglich ist, die Satelliten auf der harten Seite der Diagrammlinien („Funkenlinien" nach Wentzel) auch in Fluoreszenz zu erhalten. Ihre Intensität relativ zu derjenigen der Diagrammlinien ist aber sehr viel geringer als bei Kathodenstrahlerregung. Das Auftreten dieser Satelliten in Fluoreszenz deutet auf das Vorkommen von Absorptionsprozessen, bei denen zwei Elektronen zu gleicher Zeit aus dem Atominnern entfernt werden. Die Satelliten auf der weichen Seite der Diagrammlinien treten in Fluoreszenz mit normaler Intensität auf. Es wird versucht, diese Linien zu deuten.

Bekanntlich läßt sich die übergroße Mehrzahl der Linien des Röntgenspektrums in ein einfaches Niveauschema einreihen. Die möglichen Übergänge zwischen den Niveaus gehorchen den nämlichen Auswahlregeln, wie man ihnen im optischen Gebiet begegnet. In der *L*-Serie der schwereren Elemente sind überdies einige sehr schwache Linien gefunden worden [1]), die sich zwar in das Niveauschema einfügen lassen, aber einen Verstoß gegen die oben erwähnten Auswahlregeln bilden.

Außerdem sind nun von verschiedenen Autoren bei verschiedenen Elementen Linien, die gar nicht in dem gewöhnlichen Schema untergebracht werden können, aufgefunden worden. Das Niveauschema findet nichtsdestoweniger seine Berechtigung erstens in seiner formalen Einfachheit und in seiner Ähnlichkeit mit dem Schema der optischen Dubletts, zweitens darin, daß es die Mehrzahl der Linien und allenfalls die intensivsten Linien umfaßt. Überdies zeigen die Nicht-Diagrammlinien ihren anomalen Charakter noch in folgender Hinsicht:

1. Sie treten immer als Begleiter starker Diagrammlinien auf.

2. Ihre Intensität relativ zur Intensität der zugehörigen Diagrammlinie ändert sich, wenn man im periodischen System von Element zu Element fortschreitet, in anderer Weise als es sonst mit den Diagrammlinien relativ zueinander der Fall ist.

Die Nicht-Diagrammlinien lassen sich in zwei Typen einteilen: 1. Begleiter auf der harten Seite; 2. Begleiter nach der weichen Seite einer Diagrammlinie.

Wir wollen zuerst zu einer näheren Besprechung der Linien erster Art übergehen und später die Satelliten auf der weichen Seite der Diagrammlinien betrachten.

[1]) D. Coster, ZS. f. Phys. **6**, 185, 1921. A. Dauvillier, C. R. **172**, 1350, 1921.

I. Die Satelliten auf der harten Seite der Diagrammlinien. Diese Linien sind oft in folgender Weise gedeutet worden. Sie entstehen, wenn zwei Elektronen aus dem Atominnern fehlen und sodann ein Übergang eines Elektrons einer äußeren Schale nach einem der leeren Plätze stattfindet. Daß in dieser Weise eine Linie, die auf der harten Seite einer normalen Diagrammlinie liegt, entsteht, ist leicht einzusehen.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die doppeltionisierten Atome entstanden sind. Von Wentzel[1]) wurde angenommen, daß die Entfernung zweier Elektronen sukzessiv stattfinden sollte. Wie aber von Coster[2]) und von Rosseland[3]) hervorgehoben wurde, ist unter den normalen Umständen des Experiments die Anzahl Atome, aus denen sukzessive zwei Elektronen entfernt worden sind, verschwindend klein, da man es in diesem Falle mit einer zusammengesetzten Wahrscheinlichkeit zu tun hat. Man hat also anzunehmen, daß die Entfernung der beiden Elektronen zu gleicher Zeit stattfindet: also z. B. in einem Stoßakt mit einem Kathodenstrahlteilchen. Dazu ist eine größere Energie erforderlich als für die einfache Anregung des Atoms. Eine Untersuchung der kritischen Erregungsspannung der Satelliten gibt uns also ein Mittel an die Hand, über den Charakter dieser Linien zu entscheiden. In der Tat zeigte sich schon in den ersten orientierenden Versuchen[4]), daß jedenfalls ein Teil der Satelliten der $L\alpha$-Linie des Silbers eine höhere Anregungsspannung hat als die $L\alpha$-Linie selber. Spätere genauere Versuche von Siegbahn und Larsson[5]) an denselben Linien des Mo führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Genau fixieren läßt sich die Erregungsspannung dieser Satelliten wohl sehr schwierig, da sie doch immer schwach sind im Vergleich zu der zugehörigen Diagrammlinie.

Eine andere Möglichkeit, näheren Aufschluß über die Satelliten zu bekommen, gibt uns eine Untersuchung der Fluoreszenzspektren. Es wurde vermutet[6]), daß die Satelliten auf der harten Seite der Diagrammlinien in Fluoreszenz gar nicht aufkommen würden. In der Tat ist es Dauvillier[7]) nicht gelungen, die $K\alpha_{3,4}$-Linie des Fe in Fluoreszenz zu erhalten. Da man aber in letzter Zeit im optischen Gebiet Emissionslinien, bei deren Emission Übergänge von zwei Elektronen zu gleicher

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921.
[2]) D. Coster, Phil. Mag. **44**, 546, 1922.
[3]) S. Rosseland, ebenda **45**, 65, 1923.
[4]) D. Coster, ebenda **44**, 546, 1922.
[5]) M. Siegbahn und A. Larsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 18, 1924.
[6]) D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1106, 1922.
[7]) A. Dauvillier, C. R. **177**, 167, 1923.

Zeit beteiligt sind, hat auffinden können, schien uns die obenstehende Vermutung nicht mehr ganz berechtigt. Es schien uns, daß man im allgemeinen (und also auch im Röntgengebiet) mit der Möglichkeit von Absorptionsprozessen, die Übergängen von zwei Elektronen zu gleicher Zeit entsprechen, zu rechnen hat. Es schien also erwünscht, die kurzwelligen Satelliten der Diagrammlinien nochmals experimentell in Fluoreszenz zu studieren, weshalb dies von uns in Angriff genommen wurde.

Die Versuche mit Fluoreszenzerregung im Röntgengebiet werden im allgemeinen durch die geringe Intensität dieser Spektren sehr erschwert. Deshalb wurde eine besondere Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung konstruiert. Der Fluoreszenzschirm wurde in diese Röhre eingebaut; um große Intensitäten zu erhalten, wurde die Entfernung Antikathode—Fluoreszenzschirm so klein wie möglich gewählt (etwa 5 mm!). Einen etwas verbesserten Typus, mit dem die späteren Versuche angestellt wurden, zeigt Fig. 1. Der Röhrenkörper besteht aus amerikanischer Lagerbronze. Zu beiden Enden wurden Schliffe für Kathode (K) und Antikathode (A) angedreht. Weiter sind seitwärts zwei Röhren angelötet worden; die eine (Rp) für die Verbindung mit der Pumpe, die andere (Rs) für die Verbindung mit dem Siegbahnschen Vakuumspektrographen; die beiden Lötstellen werden mit fließendem Wasser gekühlt. Der aus Kupfer hergestellte Schutzring (S) der Wolframglühspirale enthält an seiner Vorderseite den Fluoreszenzschirm (F). Dieser befindet sich in der Verbindungslinie Kristallachse—Spalt. Nur die vom Schirm ausgesandte Fluoreszenzstrahlung hat unmittelbar Zutritt zu dem Spektrographen. Es zeigte sich, daß der Fluoreszenzschirm während der Exposition nicht in störender Weise erwärmt wurde. Man kann also als fluoreszierende Substanz auch chemische Verbindungen anwenden. Zersetzung der Verbindungen hat man nur insoweit zu befürchten, als sie vom primären Röntgenlicht selbst verursacht sein mag. Die in Fig. 1 abgebildete Röhre hat noch einen weiteren Vorzug: sie ist so dimensioniert, daß sie durch Vertauschung von Kathode und Antikathode (Fig. 1, rechts unten) ebensogut für eine spektrographische Untersuchung des primären Röntgenlichts verwendet werden kann. Für eventuelle Kontrollaufnahmen ist dies ein großer Vorteil.

Die Intensität der Röntgenstrahlung dieser Röhre dürfte aus folgenden Angaben hervorgehen: Als Fluoreszenzröhre benutzt, gab sie bei einer Entfernung zwischen Fluoreszenzschirm—Antikathode von 5 mm in einer halben Stunde bei 30 kV und 15 mA ein gut exponiertes

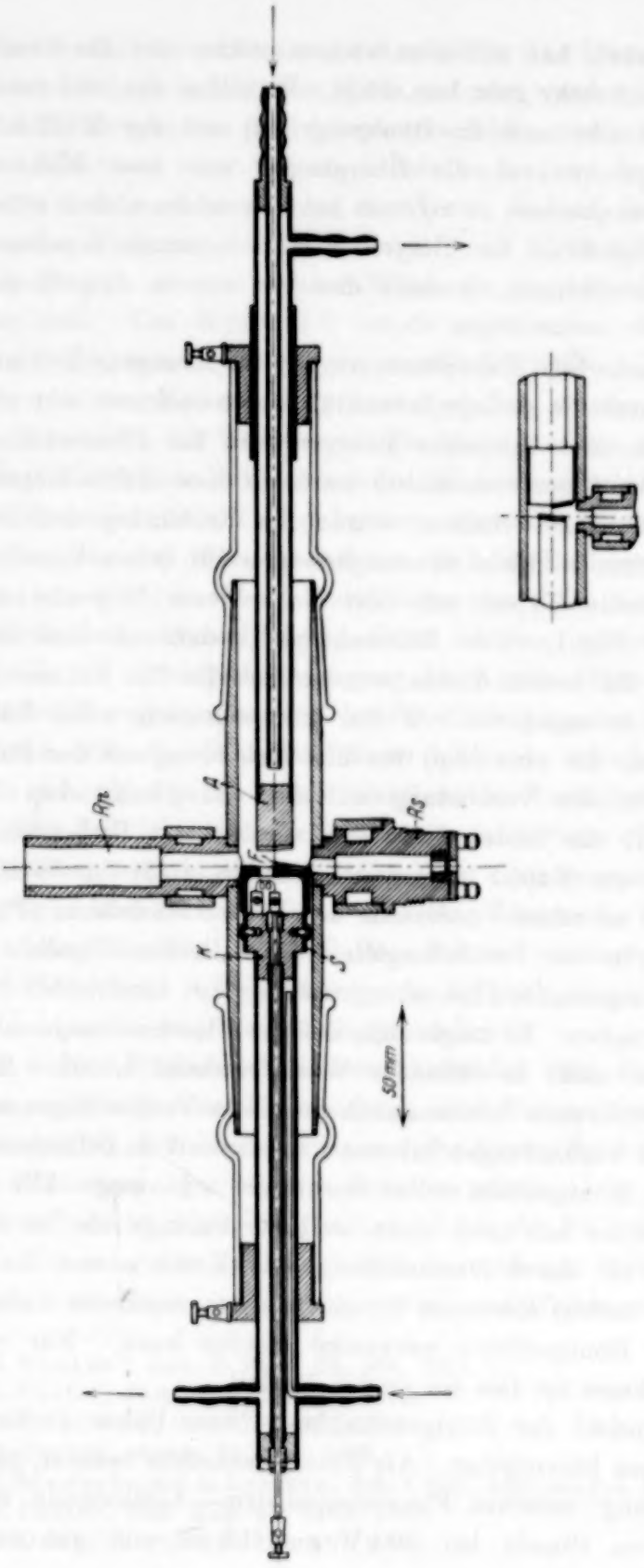


Fig. 1. Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung.

$K\alpha$-Dublett des Eisens, falls dies Material als Schirm verwendet wurde. (Die Antikathode war in diesem Falle aus Kupfer.) Wurde die Röhre für direkte Strahlung benutzt, so gab sie unter denselben Umständen mit Eisenantikathode ein etwa gleich intensives $K\alpha$-Dublett in einer Minute.

Es wurde jetzt die Umgebung des $K\alpha_{3,4}$-Satelliten (die Linien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ können in diesem Gebiet nicht mehr getrennt werden) des Eisens in Fluoreszenz exponiert. Die Expositionszeit war 20 Stunden, die Spannung 30 kV, die Stromstärke 20 mA. Für die Eisenfluoreszenz wurde

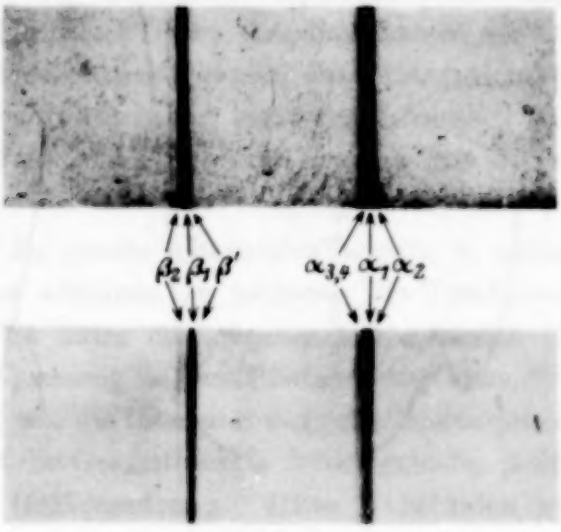


Fig. 2. $K\alpha$- und $K\beta$-Linien des Eisens.

als primäre Strahlung die Strahlung einer Kupferantikathode benutzt. Es gelang wirklich, den $K\alpha_{3,4}$-Satelliten auch in Fluoreszenz zu bekommen. Außerdem wurde dieselbe Linie mit Kathodenstrahlerregung unter Benutzung einer Eisenantikathode aufgenommen (etwa dieselbe Spannung und Stromstärke, Expositionszeit $^3/_4$ Stunden). Ein Vergleich der Intensitäten wird dadurch etwas erschwert, daß in der Nähe der $K\alpha_{3,4}$-Linie die starken $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Linien liegen, welche bei den langen Expositionszeiten ganz überexponiert wurden. Wie man aber aus der Reproduktion (Fig. 2) ersehen kann, ist die Intensität der $K\alpha_{3,4}$-Linie bei Fluoreszenzerregung so viel geringer als bei Kathodenstrahlerregung, daß darüber kein Zweifel übrigbleiben kann.

Außerdem wurden zwei der besten Platten ausphotometriert. Die erhaltenen Photometerkurven sind in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Sie bestätigen unsere obige Aussage. Die ungleiche Exposition des normalen $K\alpha$-Dubletts erschwert einen genauen Vergleich der Intensitäten der

$K\alpha_{3,4}$-Linie in den beiden Fällen [1]). Wir möchten jedoch das Intensitätsverhältnis dieser Linie, bezogen auf dieselbe Intensität der Diagrammlinien, das eine Mal bei Fluoreszenzerregung, das andere Mal bei Kathodenstrahlerregung auf etwa 1 : 6 schätzen. Es ist jetzt also sichergestellt, daß auch bei der Fluoreszenzerregung ein Teil der angeregten Atome mehr als ein Elektron verliert. Die Frage ist jetzt: wie kommt in diesem

Fig. 3.
K-Linien des Eisens. (Kathodenstrahlerregung.)

Fig. 4.
K-Linien des Eisens. (Fluoreszenzerregung.)

Falle ein Atom in den doppeltionisierten Zustand? Wir haben die folgenden drei Möglichkeiten ins Auge gefaßt [2]):

1. Es werden in einem Absorptionsakt einer bestimmten Frequenz ν zwei Elektronen zu gleicher Zeit entfernt [3]), $h\nu \geqq$ Energie des doppeltionisierten Atoms. (Im allgemeinen werden die Elektronen mit einer Geschwindigkeit das Atom verlassen.)

---

[1]) Die stärkere Exposition der Platte bei Fluoreszenzerregung äußert sich in den Photometerkurven dadurch, daß die $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Linie hier weniger gut aufgelöst werden.

[2]) Man könnte noch an die Möglichkeit denken, daß das primäre Röntgenlicht wegen Verunreinigungen der Antikathode Eisenstrahlung enthalten würde, welche an dem Fluoreszenzschirm zerstreut wird. Kontrollaufnahmen zeigten, daß diese Möglichkeit viel zu kleine Intensitäten liefern würde.

[3]) M. Siegbahn u. A. Larsson, Ark. f. Mat. Astron. och Fys. **18**, Nr. 18, 1924.

2. Es werden im Fluoreszenzschirm Photoelektronen hoher Geschwindigkeit ausgelöst; diese Photoelektronen sind imstande, einen Teil der Atome doppelt zu ionisieren.

3. Das von der Fluoreszenzstrahlung ausgeschleuderte K-Elektron hat auf seinem Wege durch das Atom noch sekundär ein L-Elektron aus dem Atom entfernt.

Was die erste Alternative betrifft, so haben Coster und van der Tuuk[1]) bei ihren Absorptionsversuchen mit Argon vergebens nach Absorptionskanten, die mit einer doppelten Ionisierung korrespondieren würden, gesucht. Nach ihren Angaben hätten sie aber bei ihren Versuchen eine plötzliche Änderung in dem Absorptionskoeffizienten kleiner als etwa 5 Proz. nicht mehr bemerken können. Eine Änderung von weniger als 1 Proz. hingegen würde genügen, um die erhaltene Intensität der $K\alpha_{3,4}$-Linie in Fluoreszenzerregung zu erklären[2]).

Was nun die zweite Alternative betrifft, so meinen wir sie aus folgenden Gründen ablehnen zu müssen: Die Totalintensität der Fluoreszenzstrahlung ist unter den gegebenen Umständen (Eisen als Fluoreszenzstrahler; Spannung an der Röntgenröhre etwa 30 kV) von derselben Größenordnung wie die Intensität des auffallenden primären Röntgenlichts. Andererseits ist die Gesamtenergie der ausgelösten β-Strahlen auch wieder von derselben Größenordnung. Diese β-Strahlen werden nun wieder ihrerseits Atome ionisieren und also Anlaß geben zu tertiären Röntgenstrahlen. Bekanntlich ist aber diese Ausbeute der β-Strahlenenergie außerordentlich klein (ungefähr 1 Prom.). Die Energie der tertiären Röntgenstrahlen ist deshalb klein relativ zu der Intensität des sekundären Fluoreszenzlichts. Würde die $K\alpha_{3,4}$-Linie nur im tertiären Röntgenlicht auftreten, so würde die Intensität viel kleiner ausfallen müssen als beobachtet wurde.

Die dritte Alternative führt dagegen, wie eine einfache Überschlagrechnung auf Grund der Thomsonschen Ionisierungstheorie[3]) zeigt, auf

---

[1]) D. Coster und J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926. J. H. van der Tuuk, Physica **6**, 258, 1923.

[2]) Das $h\nu$ der im gegebenen Falle (Antikathodenmaterial Kupfer; Spannung 30 kV) benutzten Strahlung war für eine gleichzeitige Entfernung eines K- und eines L-Elektrons sicher groß genug. Wir hoffen, demnächst den Einfluß der Härte der Strahlung auf die Intensität der Satelliten zu studieren.

[3]) Die zitierte Arbeit Rosselands enthält mehrere mit der Erfahrung übereinstimmende Anwendungen dieser Theorie auf Probleme der Erzeugung von Röntgenstrahlen.

Intensitäten für die Satelliten, die von der richtigen Größenordnung sind. Der Umstand, daß Niveaus, die einer doppelten K-Anregung entsprechen, auch bei Versuchen mit Kathodenstrahlerregung niemals aufgefunden wurden [1]), scheint auch aus einer Anwendung der Thomsonschen Ionisierungstheorie zu folgen: die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Kathodenstrahlelektron außer einem K-Elektron noch ein zweites K-Elektron aus dem Atom entfernt, fällt nach dieser Theorie viel kleiner aus, als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß noch ein L-Elektron entfernt wird. Ähnliches gilt für die gleichzeitige Entfernung zweier L-Elektronen, bzw. eines L- und eines M-Elektrons.

Wentzel [2]) hat darauf hingewiesen, daß man für die Funkenspektren eine höhere Multiplizität zu erwarten hat als für die gewöhnlichen Röntgenspektren. Im Lichte der neueren Untersuchungen, insbesondere von Heisenberg [3]) und von Hund [4]), über die Komplexstruktur der Spektren lassen sich nun über die Multiplizität dieser Spektren Voraussagen machen. Eine genaue quantitative Theorie der zu erwartenden Verhältnisse liegt aber zurzeit noch nicht vor.

II. Die Satelliten auf der weichen Seite der Diagrammlinien. Linien dieser Art sind erstens die Satelliten der $L\beta_2$, $L\gamma_1$ und $L\gamma_2$ und γ_3 im Gebiet der seltenen Erden. Die Linie $K\beta'$ in der Umgebung der Eisengruppe möchten wir ebenfalls als derartigen Satellit von $K\beta_1$ auffassen [5]). Herr van der Tuuk im hiesigen Institut hat sie neulich nun auch bei $L\alpha$ ebenfalls bei der Eisengruppe konstatiert [6]).

Wir haben jetzt als typische Vertreter die Linien $L\beta_{14}$ des Dy (66) und $K\beta'$ des Fe (26) in Fluoreszenz untersucht. Es stellte sich heraus, daß ihre Intensität relativ zu derjenigen der Diagrammlinien bei Fluoreszenzerregung nicht merklich anders war als bei Kathodenstrahlerregung. Man hat diese Linien also anders zu deuten als die Satelliten auf der

---

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **27**, 30, 1924.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **31**, 445, 1925.
[3]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.
[5]) Nach Seljakow und Krasnikow (ZS. f. Phys. **33**, 601, 1925; Nature **117**, 554, 1926) sollte diese Linie eine gewöhnliche Diagrammlinie sein, welche ein Relativitätsdublett mit $K\beta_1$ bildet. Gegen diese Auffassung spricht aber erstens, daß die Energiedifferenz mit $K\beta_1$ dazu zu groß ist (vgl. G. Ortner, Nature **117**, 823, 1926); zweitens, daß die $K\beta'$-Linie bei Cu auf einmal ganz fehlt.
[6]) Siehe auch eine soeben erschienene Arbeit von Thoraeus (Phil. Mag. **2**, 1007, 1926).

harten Seite der Diagrammlinien. Wir möchten darüber noch folgendes bemerken:

Die experimentellen Daten deuten darauf hin, daß die Linien mit der Anwesenheit einer unvollständigen Elektronenschale im Atom zusammenhängen. Wie besonders von Landé [1]) hervorgehoben wurde, zeigt das gewöhnliche Röntgenspektrum die nämliche Struktur wie das optische Alkalispektrum. Nach Pauli [2]) hängt dies damit zusammen, daß bei den Alkalien außer den inneren impulslosen Schalen nur ein einziges optisches Elektron anwesend ist; während in den Röntgenspektren aus einer vollständigen Schale ein Elektron fehlt (Paulischer Reziprozitätssatz). Es scheint uns aber, daß in Wirklichkeit die Sache doch komplizierter liegt. Es ist bei den Röntgenspektren sehr oft noch eine äußere unvollständige Schale vorhanden, welche zum gesamten Impulsmoment des Atoms beiträgt. Dies verursacht eine höhere Termmultiplizität, die sich überdies von Element zu Element ändert. Das Experiment zeigt aber, daß man in erster Annäherung die Röntgenspektren als Dublettspektren auffassen kann. Die Termenergien werden also wenig von der Anwesenheit der äußeren unvollständigen Schale beeinflußt. Wir möchten jedoch das Auftreten der hier betrachteten Satelliten als eine Abweichung von der gewöhnlichen Dublettstruktur auffassen. Das experimentelle Material zeigt dann erstens, daß die höhere Multiplizität nur zutage tritt, falls das betreffende Niveau einer inkompletten Schale entspricht; diejenigen Niveaus, welche den inneren Schalen desselben Atoms entsprechen, zeigen immer normale Dublettstruktur [3]). Dies deutet auf eine nur schwache Kopplung der Elektronenbahnen der verschiedenen Schalen hin. Zweitens sind diese Satelliten bis jetzt nur aufgefunden worden, wo die betreffende unvollständige Schale eine innere Schale ist, die weiter ausgebaut wird und wo die korrespondierende Untergruppe von Elektronen schon ziemlich stark gebunden ist. Auch dies könnte man von vornherein vermuten. Nur in diesem Falle kann man eine Termaufspaltung, die sich noch im Röntgenspektrum bemerkbar macht, erwarten. [Bei $L\beta_3$ des Dy entspricht die Differenz Satellit-Hauptlinie etwa 25 Volt, während der betreffende Termwert (N_{IV}) 150 Volt entspricht; bei $K\beta'$ des Eisens sind die analogen Zahlen bzw. etwa 14 und 55 Volt.] Etwas eigentümlich

---

[1]) W. Landé, ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923.

[2]) W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.

[3]) Eine Ausnahme würden vielleicht die Satelliten der $L\gamma_2$ und γ_3 bei Cs, Ba und La machen, falls man diese Linien in einer ähnlichen Weise interpretieren muß.

könnte es bei dieser Auffassung scheinen, daß es immer nur einen Satelliten auf der weichen Seite der Hauptlinie gibt. Wenn man aber die Platten aufmerksam betrachtet, so sieht man, daß diese Satelliten oft verbreitert und etwas unsymmetrisch aussehen, so daß man sehr stark den Eindruck bekommt, daß sie noch aus mehreren Komponenten bestehen [1]). Diese liegen aber so dicht aufeinander, daß es wohl hoffnungslos erscheint, sie je aufzulösen. Merkwürdig ist, daß die härteste Linie des Multipletts am besten als die Fortsetzung der Diagrammlinie zu betrachten ist; in der Regel ist sie auch die intensivste.

Groningen, Natuurkundig Lab. der Rijksuniversiteit.

[1]) Die $K\beta'$ des Fe ist z. B. nicht einmal von der Hauptlinie ($K\beta_1$) zu trennen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Tensions- und Widerstandsthermometer im Temperaturgebiet des verflüssigten Stickstoffs und Wasserstoffs.

Von **F. Henning** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1926.)

Es ist der Sättigungsdruck von flüssigem und festem Stickstoff zwischen 80 und 60° K sowie der Sättigungsdruck von Wasserstoff zwischen seinem normalen Siedepunkt (20,4° K) und seinem Tripelpunkt (14,0° K) gemessen worden. Im gleichen Temperaturintervall ist ferner die Widerstandsänderung von reinem Platin bestimmt worden. Die Temperatur wurde hierbei mit einem Heliumgasthermometer konstanten Volumens ermittelt.

1. Einleitung. Durch die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf Grund des Gesetzes über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit erlassenen Ausführungsbestimmungen[1]) ist eine einheitliche Messung der Temperatur bis herab zu — 193° C, also bis zur normalen Siedetemperatur der flüssigen Luft, gewährleistet. Zwischen dieser Grenze und dem Schmelzpunkt des Eises ist die gesetzliche Temperatur t durch den Widerstand R eines Drahtes aus reinem Platin definiert, indem man

$$R = R_0(1 + at + bt^2 + ct^4)$$

setzt und die Konstanten R_0, a, b, c durch Eichung des Drahtes bei dem Schmelzpunkt des Eises, dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers (— 38,87° C), dem Sublimationspunkt des Kohlendioxyds (— 78,50° C) und dem Siedepunkt des Sauerstoffs (— 183,00° C) ermittelt. Es zeigte sich, daß man ohne merkliche Verringerung der Genauigkeit die Eichung an einem der genannten Festpunkte weglassen darf, wenn man $c = -5 \cdot 10^{-12}$ annimmt[2]). Ist für die Messung höherer Temperaturen der Widerstand des Platindrahtes bereits bei den Siedepunkten des Wassers und des Schwefels (444,60°) geeicht, so sind noch weitere Vereinfachungen möglich[3]).

Für das Gebiet unterhalb — 193° C sind bisher noch keine Ausführungsbestimmungen zur Festlegung der gesetzlichen Skale gegeben. Die vorliegende Mitteilung bedeutet hierfür eine Vorarbeit und schließt sich an ältere Arbeiten[4]) auf diesem Gebiet an. Das Ziel, für einen

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **29**, 394, 1924.

[2]) F. Henning und W. Heuse, ebenda **23**, 95, 1924.

[3]) Vgl. M. S. van Dusen, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 326, 1925.

[4]) F. Henning, ZS. f. Phys. **5**, 264, 1921; F. Henning und W. Heuse, ebenda **23**, 105, 1924.

größeren Temperaturbereich unterhalb -193°C eine Methode zur praktischen Temperaturmessung aufzufinden, wird in einer weiteren Untersuchung verfolgt werden. Gegenüber den früheren Messungen ist jetzt der Bereich, in dem die Sättigungsdrucke von Stickstoff und Wasserstoff in der Skale der Reichsanstalt bekannt sind, erheblich erweitert worden. Zugleich wurden in dieser Skale als wichtige Festpunkte die Tripelpunkte von Stickstoff und Wasserstoff ermittelt. Ferner sind im Gebiet des flüssigen Stickstoffs und des flüssigen Wasserstoffs weitere Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Platinwiderstandes von der Temperatur gewonnen worden. Die Fortschritte gegen unsere älteren Beobachtungen wurden wesentlich dadurch erzielt, daß neuerdings eine zweistufige Schützsche Kolbenpumpe mit Drehschiebersteuerung und einer Ansaugeleistung bis zu 300 cbm pro Stunde zur Verfügung stand, mit der es möglich war, die Siededrucke der verflüssigten Gase, mit denen die Thermostaten beschickt waren, leicht bis auf wenige Zentimeter Quecksilber zu reduzieren. Auf diese Weise ließen sich mit flüssigem Stickstoff Temperaturen bis -210°C und mit flüssigem Wasserstoff bis -249°C erreichen.

2. Die Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist in ihren wesentlichsten Stücken schematisch in Fig. 1 dargestellt. Als Thermostat diente ein mit verflüssigtem Gas gefülltes Vakuummantelgefäß A, das sich in einem gasdicht verschließbaren Metallmantel B befand. Das Rohr G führte über ein Hilfsmanometer M zu der soeben genannten Kolbenpumpe, durch die unter Verwendung eines Drosselventils der Siededruck und die Temperatur der Flüssigkeit C nahezu beliebig genau eingestellt werden konnten. Für genügende Durchmischung der Flüssigkeit sorgte ein elektromagnetisch betriebener Rührer R. An einem Schwimmer S konnte der Stand der Badflüssigkeit abgelesen werden, die, wenn nötig, aus dem Vorratsgefäß V ergänzt wurde. In das Bad tauchten zugleich das Gefäß D eines Heliumgasthermometers, zwei Platinwiderstandsthermometer E und das Rohr F eines Tensionsthermometers T. Eine eingehende Beschreibung des Gas- und des Tensionsthermometers ist in den oben genannten früheren Veröffentlichungen gegeben.

3. Das Gasthermometer. Das aus Jenaer Glas 59^{III} bestehende Gefäß des Gasthermometers nebst einem 5 cm langen Stück der Kapillare (das sich im allgemeinen auf derselben Temperatur befand wie das Gefäß selbst) umfaßte (bei 0° C) 47,7274 cm^3, die Kapillare im Gebiet der Übergangstemperatur 0,0489 cm^3 und der Rest des schädlichen Raumes 0,7040 cm^3. Für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases wurde die früher

aufgestellte Beziehung $\gamma \cdot 10^6 = 15{,}942 + 0{,}01818\,t$ angenommen. Das Heliumthermometer besaß am Eispunkt den reduzierten Gasdruck 857 mm Hg. Im Verlauf von sechs Monaten nahm der Druck mit gleichbleibender Geschwindigkeit um 0,35 mm, also etwa 0,002 mm pro Tag, ab, obwohl das Gas des Thermometers für gewöhnlich einem Druck von etwas unter einer Atmosphäre ausgesetzt war. Änderungen von etwa derselben

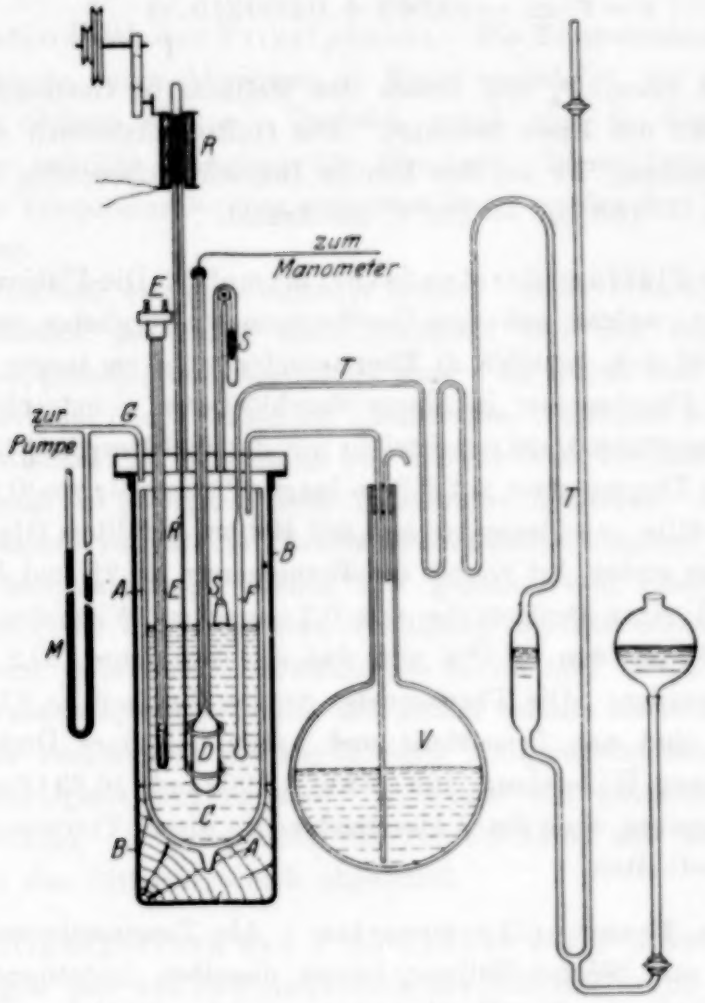


Fig. 1.

Größe sind auch an unseren früheren Heliumthermometern bei Verwendung anderer Gefäße gefunden worden.

Der Spannungskoeffizient β des Heliums ergab sich im Mittel aus fünf Beobachtungsreihen an fünf verschiedenen Tagen zu $\beta = 0{,}0036599$.

Für die Berechnung der Temperatur nach der Gasgleichung $t' = \dfrac{P - P_0}{P_0} \cdot \dfrac{1}{\beta}$

wurde in praktisch vollkommener Übereinstimmung hiermit und mit unseren früheren Angaben[1]) $\beta = 0{,}0036600$ gesetzt.

Zur Reduktion der gasthermometrisch gemessenen Temperaturen t' auf die Temperatur t der thermodynamischen Skale diente die an die Berechnungen von Kamerlingh Onnes und Keesom[2]) sowie von Holborn und Otto[3]) anschließende Beziehung

$$t - t' = -(0{,}042 + 0{,}000315\,.\,t)\,\frac{P_0}{1000},$$

in der, wie oben, P_0 den Druck des Heliums im Gasthermometer am Schmelzpunkt des Eises bedeutet. Der Gültigkeitsbereich dieser Interpolationsgleichung ist auf den hier in Betracht kommenden Temperaturbereich von — 183 bis — 259° C beschränkt.

4. Die Platinwiderstandsthermometer. Die Platinwiderstandsthermometer, welche mit dem Gasthermometer verglichen wurden, sind von zweierlei Art, nämlich a) Thermometer mit 5 cm langer Platinspule von 0,6 cm Durchmesser in einem durchlöcherten Schutzrohr aus Glas, bei denen der Platindraht unmittelbar mit der Badflüssigkeit in Berührung kam, und b) Thermometer mit 3,5 cm langer Platinspule von 0,3 cm Durchmesser in völlig geschlossenem und mit Helium gefülltem Glasrohr. Die Thermometer erster Art tragen die Bezeichnung Nr. 29 und Nr. 30. Sie besitzen bei einer Drahtstärke von 0,1 mm einen Widerstand von etwa 11,93 und 12,08 Ohm bei 0° C und sind seit dem Jahre 1912 sehr häufig gebraucht worden. Die Thermometer zweiter Art, mit Nr. 61 und Nr. 62 bezeichnet, sind neu hergestellt und haben bei einer Drahtdicke von 0,04 mm einen Widerstand von etwa 43,90 und 46,33 Ohm bei 0° C. Weitere Angaben über die Widerstandswerte dieser Thermometer sind in Tabelle 7 enthalten.

5. Die Tensionsthermometer. Als Tensionsthermometer mit Sauerstoff- und Stickstoffüllung kamen dieselben Instrumente zur Verwendung wie in der Veröffentlichung vom Jahre 1924 beschrieben, ohne daß die Füllung erneuert wurde. Das Sauerstoffthermometer diente nur zur Kontrolle der jetzigen Messungen und stellte den Anschluß an die

---

[1]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **5**, 285, 1921.

[2]) H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Leiden Comm. Nr. 102b, 1907 und Suppl. Nr. 51a, 1924.

[3]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **23**, 77, 1924; **30**, 320, 1924; **33**, 1, 1925.

früheren Beobachtungsreihen sicher. Die beiden Stickstoffthermometer I und II lieferten ebenso wie früher übereinstimmende Angaben, die sich innerhalb der Beobachtungsfehler auch nicht von den Sättigungsdrucken eines neu hergestellten Stickstoffvorrats für die Beobachtung des Tripelpunktes unterschieden. Ein weiteres Tensionsthermometer wurde mit Wasserstoff gefüllt; hierbei wurde das Gas aus flüssigem Wasserstoff entnommen.

6. Bestimmung der Tripelpunkte. Die Temperatur des Wasserstoffbades wurde durch Abpumpen so lange erniedrigt, bis der elektromagnetische Rührer einfror. Zugleich ergab sich in dem Tensionsthermometer zeitliche Konstanz des Druckes. Dieser Druck und die gleichzeitige Temperatur des eben erstarrten Bades wurden dem Tripelpunkt zugeschrieben.

Für Stickstoff war diese einfache Methode nicht brauchbar, da der flüssige Stickstoff des Bades nicht genügend frei von Beimengungen anderer Gase (insbesondere Sauerstoff) war. Es wurde eine Menge von etwa 20 Litern des reinen Gases auf chemischem Wege (aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid) hergestellt und hiervon etwa die Hälfte in einem engen Glasrohr bei genügend tiefer Temperatur kondensiert. In dieses Glasrohr tauchte zentral das Platinwiderstandsthermometer Nr. 61, das in seinem temperaturempfindlichen Teil gänzlich von reinem flüssigen Stickstoff umgeben war. Weitere Abkühlung brachte diesen Stickstoff zum Erstarren, wobei sich Unterkühlungen bis zu 0,04° beobachten ließen. Die Erstarrungstemperatur konnte mit großer Schärfe beobachtet werden, während die Bestimmung des zugehörigen Sättigungsdruckes nicht mit gleicher Genauigkeit möglich war. Er wurde mit größerer Sicherheit unter Einsetzung der Temperatur des Tripelpunktes aus den Beobachtungen über den Sättigungsdruck abgeleitet.

7. Sättigungsdruck und Tripelpunkt des Stickstoffs. Die Beobachtungen über den Sättigungsdruck des Stickstoffs sind in Tabelle 1 dargestellt. Sie enthält neben der absoluten Temperatur $T = 273{,}20 + t$ und dem (auf die Temperatur des Eispunktes und die Schwerebeschleunigung $g_n = 980{,}665\,\mathrm{cm\,sec^{-2}}$ reduzierten) Druck p in mm Hg unter „Bem." einen Hinweis, ob es sich um die flüssige (*fl*) oder die feste (*f*) Phase handelt. Die Temperaturdifferenzen ΔT sind mit Hilfe der im Kopf der Tabelle angegebenen Interpolationsformeln gewonnen.

Die Temperatur des Tripelpunktes wurde in zwei Beobachtungsreihen bestimmt, von denen die Reihe a) als Vorversuch anzusehen ist, da in

Tabelle 1. Sättigungsdruck von Stickstoff.

$$\log p_{fl} = -313{,}694\,\frac{1}{T} + 1{,}75\log T - 0{,}011\,096\,36\,T + 4{,}487\,879,$$

$$\log p_{f} = -360{,}500\,\frac{1}{T} + 7{,}679\,324.$$

T °K	p mm Hg	ΔT beob.–ber.	Bem.	T °K	p mm Hg	ΔT beob.–ber.	Bem.
21. Mai 1926 Tensionsthermometer I				16. Juni 1926 Tensionsthermometer II			
79,279	943,2	+ 0,015	*fl*	77,830	798,90	+ 0,018	*fl*
75,098	574,57	+ 0,010	*fl*	73,720	481,77	+ 0,001	*fl*
70,637	315,32	+ 0,002	*fl*	69,688	275,62	— 0,025	*fl*
60,975	180,35	+ 0,002	*fl*	65,425	139,65	— 0,002	*fl*
62,232	77,44	— 0,013	*f*	61,888	70,27	+ 0,060	*f*
22. Mai 1926 Tensionsthermometer I				17. Juni 1926 Tensionsthermometer II			
79,369	954,5	— 0,013	*fl*	78,110	826,60	+ 0,004	*fl*
70,797	323,03	— 0,006	*fl*	75,272	588,18	— 0,004	*fl*
62,740	85,77	+ 0,013	*f*	70,293	300,42	— 0,006	*fl*
				66,732	173,34	+ 0,004	*fl*
				61,723	69,26	± 0,000	*f*
				60,883	58,36	— 0,082	*f*

diesem Falle die Platinspule des Thermometers Nr. 61 nicht vollständig von dem reinen Stickstoff bedeckt war.

a) Vorversuche.

Schmelzen	63,095° K
Erstarren	63,123
Schmelzen	63,092
Mittel	63,103

b) Hauptversuche.

Erstarren	63,116° K
Schmelzen	63,116
Erstarren	63,121
Schmelzen	63,121
Mittel	63,118

Hiernach ist die Temperatur des Tripelpunktes zu $T = 63{,}12°$ K anzunehmen. Dieser Temperatur entspricht nach den Interpolationsformeln für den Sättigungsdruck der Druck $p = 92{,}89$ mm Hg.

8. Sättigungsdruck und Tripelpunkt des Wasserstoffs. Tabelle 2 umfaßt die Beobachtungen über den Sättigungsdruck des Wasserstoffs und ist ebenso wie Tabelle 1 angeordnet. Indessen beziehen sich alle Werte auf die flüssige Phase bis auf die durch E bezeichneten, die dem Tripelpunkt (Erstarrungspunkt) entsprechen.

Nach diesen Beobachtungen ergibt sich als Mittelwert für den Tripelpunkt $T = 14{,}02°$ K und $p = 54{,}86$ mm Hg.

9. Eichung der Widerstandsthermometer. Die Tabellen 3 und 4 enthalten alle Angaben über die Vergleichung der Platinwider-

Tabelle 2. Sättigungsdruck von Wasserstoff.

$$\log p = -37{,}7882\,\frac{1}{T} + 1{,}75\log T + 0{,}0023127\,T + 2{,}39078.$$

T °K	p mm Hg	ΔT beob.–ber.	Bem.	T °K	p mm Hg	ΔT beob.–ber.	Bem.
10. März 1926				21. April 1926			
20,417	751,9	+ 0,025	fl	20,371	754,5	— 0,034	fl
17,442	274,0	— 0,002	fl	18,300	380,33	— 0,012	fl
19,016	485,8	— 0,004	fl	16,597	194,40	— 0,006	fl
17. März 1926				14,968	90,67	+ 0,002	fl
20,452	762,8	+ 0,013	fl	14,050	54,83	+ 0,013	E
15,168	99,86	+ 0,012	fl	29. April 1926			
17,490	282,98	— 0,036	fl	20,452	762,3	+ 0,015	fl
20,451	763,1	+ 0,011	fl	18,222	368,76	— 0,010	fl
9. April 1926				14,013	54,87	— 0,025	E
20,414	752,5	+ 0,019	fl	20,427	762,3	— 0,010	fl
17,674	297,57	+ 0,017	fl	14. Mai 1926			
14,747	79,40	+ 0,037	fl	20,411	758,8	— 0,010	fl
14,256	60,95	+ 0,032	fl	20,384	758,6	— 0,038	fl
14,051	54,80	+ 0,015	E	16,379	178,78	— 0,039	fl
				14,036	54,95	— 0,001	E

standsthermometer Nr. 29, 30, 61 und 62 mit dem Heliumthermometer, dessen Angaben auch hier auf die thermodynamische Skale reduziert sind. Zur Abkürzung ist das Verhältnis R/R_0 der Widerstände bei der Temperatur T und der Temperatur des Eispunktes mit w bezeichnet. Als Interpolationsformeln sind vorläufig quadratische Ausdrücke berechnet, deren Konstanten für dasselbe Thermometer im Wasserstoffgebiet (14,0 bis 20,4° K) andere Werte haben als für das Stickstoffgebiet (60 bis 90° K).

10. Ergebnisse und Vergleich mit anderen Beobachtungen. In Tabelle 5 sind nach den in Tabelle 1 und 2 angegebenen Formeln die Sättigungsdrucke von Stickstoff und Wasserstoff für runde Temperaturen und die Temperaturen der Festpunkte zusammengestellt.

Tabelle 6 enthält sämtliche thermometrischen Festpunkte, die während der hier mitgeteilten Untersuchung bestimmt wurden, in Vergleich mit den entsprechenden im Leidener Kältelaboratorium gemessenen Werten und unseren eigenen früher veröffentlichten Zahlen.

Endlich sind in Tabelle 7 die Widerstandswerte der vier Platinthermometer Nr. 29, 30, 61 und 62 an den Festpunkten mitgeteilt.

Eine Tabelle, aus der die Widerstandswerte der Platinthermometer für runde Temperaturen zu entnehmen sind, wird einer späteren Veröffentlichung vorbehalten, in der über die Eichung der Widerstands-

Tabelle 3. Platinwiderstandsthermometer Nr. 29 und 30.

a) Stickstoffgebiet.

$$w_{29} = -125{,}605 \cdot 10^{-3} + 38{,}7780 \cdot 10^{-4}\, T + 269{,}14 \cdot 10^{-8}\, T^2,$$
$$w_{30} = -125{,}865 \cdot 10^{-3} + 38{,}8205 \cdot 10^{-4}\, T + 269{,}14 \cdot 10^{-8}\, T^2.$$

Datum	T °K	w_{29} beob.	ΔT beob.—ber.	w_{30} beob.	ΔT beob.—ber.
17. Februar 1926 . .	90,275			0,246 53	— 0,002
	90,256			0,246 50	— 0,014
21. Mai	79,279	0,198 74	± 0,000	0,198 86	— 0,010
	75,098	0,180 78	— 0,002	0,180 83	— 0,002
	70,637	0,161 70	+ 0,009	0,161 76	+ 0,005
	66,975	0,146 06	+ 0,029	0,146 11	+ 0,022
	62,232	0,126 24	— 0,024	0,126 24	— 0,024
3 Juni	90,181	0,245 94	+ 0,011	0,246 06	+ 0,011
17. Juni	78,110	0,193 78	— 0,016	0,193 83	— 0,012
	75,272	0,181 53	± 0,000	0,181 54	+ 0,012
	70,293	0,160 26	+ 0,004	0,160 26	+ 0,014
	66,732	0,145 07	+ 0,019	0,145 07	+ 0,023
	61,723	0,124 02	— 0,005	0,124 02	— 0,005
	60,883	0,120 52	— 0,012	0,120 56	— 0,022

b) Wasserstoffgebiet.

$$w_{29} = +7{,}6369 \cdot 10^{-3} - 7{,}9032 \cdot 10^{-4}\, T + 3810{,}5 \cdot 10^{-8}\, T^2,$$
$$w_{30} = +7{,}6719 \cdot 10^{-3} - 7{,}9392 \cdot 10^{-4}\, T + 3810{,}5 \cdot 10^{-8}\, T^2.$$

17. März	20,451	0,007 400	+ 0,014	0,007 358	+ 0,020
21. April	20,371			0,007 302	+ 0,013
	18,300			0,005 888	+ 0,027
	16,597			0,004 984	+ 0,017
	14,968			0,004 336	— 0,029
	14,050			0,004 032	+ 0,025
29. April	20,452	0,007 398	+ 0,018		
	18,222	0,005 862	+ 0,043		
	14,013	0,004 055	— 0,039		
	20,427			0,007 366	— 0,014
14. Mai	20,384	0,007 384	— 0,031	0,007 351	— 0,039
	16,379	0,004 924	— 0,019	0,004 903	— 0,021
	14,036	0,004 054	— 0,011	0,004 036	— 0,003

thermometer zwischen 20 und 60° K berichtet werden soll. Die betreffenden Messungen sind in Angriff genommen. Indessen soll schon jetzt bemerkt werden, daß die im Jahre 1921 versuchsweise aufgestellte Interpolationsformel für die Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur sich nicht allgemein zu bewähren scheint. Sie stellt zwar die früher beobachteten Punkte, die auch durch die neueren Messungen be-

Tabelle 4. Platinwiderstandsthermometer Nr. 61 und 62.

a) Stickstoffgebiet.

$$w_{61} = -121{,}902 \cdot 10^{-3} + 38{,}428 \cdot 10^{-4}\, T + 285{,}14 \cdot 10^{-8}\, T^2,$$
$$w_{62} = -122{,}172 \cdot 10^{-3} + 38{,}428 \cdot 10^{-4}\, T + 285{,}14 \cdot 10^{-8}\, T^2.$$

Datum	T °K	w_{61} beob.	ΔT beob.–ber.	w_{62} beob.	ΔT beob.–ber.
17. Februar 1926 . .	90,275	0,248 26	− 0,002		
	90,256	0,248 13	+ 0,007		
22. Mai	79,369	0,201 18	− 0,028	0,200 88	− 0,021
	70,797	0,164 36	+ 0,024	0,164 09	+ 0,019
	62,740	0,130 60	− 0,043	0,130 25	− 0,062
3. Juni	90,210	0,247 97	− 0,002	0,247 70	− 0,002
16. Juni	77,830	0,194 58	− 0,030	0,194 32	− 0,028
	73,720	0,176 76	+ 0,030	0,176 51	+ 0,035
	69,688	0,159 68	+ 0,014	0,159 44	+ 0,021
	65,425	0,141 72	± 0,000	0,141 44	− 0,002
	61,888	0,126 98	− 0,031	0,126 73	− 0,026

b) Wasserstoffgebiet.

$$w_{61} = +10{,}0448 \cdot 10^{-3} - 8{,}4507 \cdot 10^{-4}\, T + 4016{,}3 \cdot 10^{-8}\, T^2.$$

10. März	20,417	0,009 530	+ 0,002		
	17,442	0,007 526	− 0,004		
	19,016	0,008 502	− 0,004		
17. März	20,452	0,009 558	+ 0,002		
	15,168	0,006 463	+ 0,014		
	17,490	0,007 568	− 0,030		
9. April	20,414	0,009 530	− 0,001		
	17,674	0,007 640	+ 0,026		
	14,747	0,006 334	− 0,050		
	14,256	0,006 164	− 0,013		
	14,051	0,006 108	− 0,029		
21. April	20,371	0,009 494	± 0,000		
29. April	20,452	0,009 556	+ 0,005		
	18,222	0,007 971	+ 0,018		
	14,013	0,006 079	+ 0,036		
14. Mai	20,411	0,009 544	− 0,021		
	14,036	0,006 088	+ 0,029		

stätigt werden, gut dar; doch führt sie zu ziemlich fehlerhaften Ergebnissen für die Temperaturgebiete, in denen damals keine Beobachtungen vorlagen.

Auf den Unterschied der Leidener und der Charlottenburger Temperaturskale ist schon wiederholt hingewiesen. Er beträgt nach Tabelle 6 0,04 bis 0,05° am Sauerstoffsiedepunkt und 0,02 bis 0,03° im Gebiet

Tabelle 5.

Sättigungsdrucke von Stickstoff			Sättigungsdrucke von Wasserstoff		
T °K	p mm Hg	dp/dT mm/Grad	T °K	p mm Hg	dp/dT mm/Grad
80	1021,9	111	20,43	760,0	225
78	816,2	94,5	20	667,39	208
77,39	760,0	89,7	19	482,70	165
76	643,33	78,9	18	338,66	127
74	499,80	65,0	17	229,36	95
72	382,44	52,9	16	149,01	69
70	287,55	42,3	15	92,13	48
68	212,36	34,3	14,04	54,86	32
66	153,85	25,2	14	53,67	32
64	108,91	19,6			
63,12	92,89	18,4			
62	73,25	15,9			
60	46,88	10,9			

Tabelle 6. Thermometrische Festpunkte.

Art des Festpunktes	Leidener Kälte-Laborat.	P. T. R. 1924	P. T. R. 1926
Sauerstoff, Siedepunkt	— 182,95	— 183,00	— 182,99
Stickstoff, Siedepunkt	— 195,78	— 195,81	— 195,81
Stickstoff, Tripelpunkt	— 209,86	—	— 210,08
Wasserstoff, Siedepunkt	— 252,74	— 252,78	— 252,77
Wasserstoff, Tripelpunkt	— 259,14	—	— 259,16

Tabelle 7.

Widerstandswerte der Platinthermometer an den Festpunkten.

Festpunkte		$w = R/R_0$			
Art	T °K	29	30	61	62
Wasser, Siedepunkt . . .	373,20	1,391 50	1,391 34	1,390 54	1,390 76
Eis, Schmelzpunkt	273,20	1,000 00	1,000 00	1,000 00	1,000 00
Sauerstoff, Siedepunkt . .	90,20	0,246 07	0,246 19	0,247 92	0,247 65
Stickstoff, Siedepunkt . .	77,39	0,190 62	0,190 68	0,192 57	0,192 30
Stickstoff, Tripelpunkt . .	63,12	0,129 88	0,129 87	0,132 02	0,131 75
Wasserstoff, Siedepunkt. .	20,43	0,007 395	0,007 357	0,009 533	—
Wasserstoff, Tripelpunkt .	14,04	0,004 052	0,004 037	0,006 097	—

der Wasserstofftemperaturen, wenn man nicht in der absoluten, sondern in der gewöhnlichen Celsiusskale rechnet. Nicht unbeträchtlich größer ist die Differenz am Tripelpunkt des Stickstoffs. Hierzu ist zu bemerken, daß die Leidener Zahl nicht unmittelbar auf eine Beobachtung zurück-

geht, sondern als Schnittpunktstemperatur der Kurven für die Sättigungsdrucke des flüssigen und des festen Stickstoffs von Cath[1]) berechnet wurde.

Dementsprechend unterscheiden sich auch die Angaben für den Tripelpunktsdruck. Cath gibt ihn zu 96,4 mm Hg an, während er nach unseren Messungen (vgl. Tabelle 5) um 3,5 mm tiefer liegt. Unsere Zahl steht dagegen in naher Übereinstimmung mit dem von H. v. Siemens[2]) beobachteten Tripelpunktsdruck des Stickstoffs, der ihn zu 93,5 mm Hg angibt.

Der Tripelpunktsdruck des Wasserstoffs beträgt nach Mathias und Crommelin[3]) 54,1 mm Hg, nach Kamerlingh Onnes und Braak[4]) 53,82 mm Hg. Diesen letzteren Wert bestätigten Simon und Lange[5]), während sich nach unseren Messungen 54,86 mm Hg ergab.

Für die Umrechnung der Temperaturen von der gewöhnlichen Celsiusskale auf die absolute Skale wird im Leidener Laboratorium der Eispunkt zu 273,09° K[6]) angenommen, während statt dessen auf Grund von Beobachtungen in der Physikalisch-Technischen Reichanstalt 273,20° K zu setzen ist. In der absoluten Skale würden somit die Temperaturunterschiede der in Tabelle 6 dargestellten Festpunkte größer sein als in der gewöhnlichen Celsiusskale. Der Vergleich wird aber dadurch praktisch fast unmöglich, daß im Leidener Laboratorium der Spannungskoeffizient des Heliums auf Grund einer indirekten Ermittlung zu $\beta = 0{,}0036614$ (bei $P_0 = 1000$ mm Hg) und von uns auf Grund zahlreicher direkter Messungen zu $\beta = 0{,}0036600$ (bei $P_0 = 1000$ mm Hg) angesetzt worden ist.

---

[1]) P. G. Cath, Leiden Comm. Nr. 152d, 1918.
[2]) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. **42**, 871, 1913.
[3]) E. Mathias und C. A. Crommelin, Leiden Comm., Suppl. Nr. 52, 1924.
[4]) H. Kamerlingh Onnes und C. Braak, Leiden Comm. Nr. 95e, 1906.
[5]) F. Simon und F. Lange, ZS. f. Phys. **15**, 316, 1923.
[6]) W. H. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm., Suppl Nr. 51a, 1924.

Über die Natur der dielektrischen Verluste.

Von **K. Sinjelnikoff** und **Anton Walther** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1926.)

Von der experimentell bestimmten elektrischen Leitfähigkeit des Isolators und von der in diesem Isolator bei angelegter Spannungsdifferenz auftretenden Gegenspannung ausgehend, wird versucht, eine Theorie der dielektrischen Verluste aufzubauen. Das Problem wird mathematisch behandelt, und es wird gezeigt, daß die Theorie nicht nur imstande ist, die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von der Frequenz und der Temperatur zu erklären, sondern auch eine Berechnung der absoluten Werte der dielektrischen Verluste ermöglicht.

Legen wir an einen Isolator eine elektrische Wechselspannung an, so beobachten wir, daß ein Teil der Energie des elektrischen Feldes sich in Wärme umwandelt. Die von dem Isolator absorbierte Energiemenge ist aber keineswegs der nach der Jouleschen Formel $W = \frac{V^2}{R}$ berechneten Wärmemenge gleich, wo V der effektive Wert der angelegten Spannungsdifferenz und R der in gewohnter Art gemessene Ohmsche Widerstand des Isolators sind, sondern übertrifft sie mehrere hundert Male[1]). Diese Erscheinung wird als dielektrischer Verlust bezeichnet. Experimentell ist das ganze Gebiet der dielektrischen Verluste sehr gut erforscht. Eine volle theoretische Deutung dieser Erscheinung fehlt aber bis heute.

Von den vielen Theorien, die die dielektrischen Verluste zu erklären versuchen, wollen wir folgende erwähnen: die Theorie der dielektrischen Hysterese, die von Steinmetz[2]) und Kleiner[3]) aufgestellt worden ist; die Theorien, die das Vorhandensein einer „dielektrischen Reibung" annehmen oder den Verschiebungsstrom in zwei[4]) oder mehrere[5]) Glieder zerlegen. Es sind auch Versuche angestellt worden, die ganze Erscheinung auf Anomalien der Ionenleitung zurückzuführen[6]). Keine von den genannten Theorien ist imstande, den ganzen Umfang der experimentell gefundenen Tatsachen befriedigend zu erklären. Ganz im Gegenteil führen einige von diesen Theorien zu unerwarteten Folgerungen, die den Beobachtungen widersprechen. Der Bequemlichkeit halber ist bei dem experimentellen Studium der dielektrischen Verluste der Begriff des „Wattwiderstandes" eingeführt worden, mittels dessen die vom Isolator

[1]) J. Moscicky, Elektrot. ZS. **25**, 549, 1904; O. Corbino, Phys. ZS. **6**, 138, 1905.
[2]) C. Steinmetz, Elektrot. ZS. **13**, 217, 1892.
[3]) A. Kleiner, Wied. Ann. **50**, 138, 1893.
[4]) H. Pellat, Journ. de phys. **9**, 313, 1900.
[5]) E. von Schweidler, Ann. d. Phys. (4) **4**, 307; (4) **5**, 483, 1901.
[6]) Derselbe, ebenda (4) **24**, 711, 1907.

absorbierte Wärmemenge durch die Joulesche Formel ausgedrückt werden kann. Dieser Wattwiderstand ist viele Male kleiner als der Ohmsche Widerstand des Isolators, der aus Messungen mit Gleichspannung gefolgert werden kann. Außerdem weicht er vom Ohmschen Widerstand noch in der Hinsicht ab, daß er nicht nur von der Temperatur und der Feldstärke, sondern auch von der Frequenz abhängt. Alles Gesagte zwingt uns, den Wattwiderstand als eine rein formell eingeführte Größe zu betrachten [1]).

In der vorliegenden Arbeit gehen wir von der Behauptung aus, daß die dielektrischen Verluste und die Joulesche Stromwärme identisch sind. Die Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten der dielektrischen Verluste und der aus den tabellarischen Werten der Widerstände berechneten Jouleschen Wärme ist darauf zurückzuführen, daß die Widerstandsmessung von Isolatoren mit den üblichen Mitteln zu falschen Werten führt. Es wird nämlich die im Isolator auftretende elektrische Gegenspannung gewöhnlich außer acht gelassen. Diese Polarisationserscheinungen sind für kristallinische Isolatoren ausführlich vom Herrn Akademiker A. Joffe untersucht und beschrieben worden [2]). Es zeigte sich, daß diese Gegenspannung während eines winzigen Bruchteils einer Sekunde bis zu Werten anwächst, die von derselben Größenordnung, wie die angelegte Spannungsdifferenz sind. Deshalb geben Galvanometermessungen mit Gleichstrom unbedingt falsche Werte.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile. Der erste experimentelle Teil enthält die Beschreibung einer Strommeßanordnung, die durch die Gegenspannung nicht entstellt wird. Hier werden auch die Abhängigkeiten des Widerstandes der Isolatoren von verschiedenen Faktoren angeführt, zu denen man auf Grund der Messungen kommt. Im zweiten Teil wird bewiesen, daß diese Abhängigkeiten ausreichen, um alle Erscheinungen im Gebiete der dielektrischen Verluste sowohl qualitativ wie auch quantitativ zu erklären.

In allen von uns untersuchten festen technischen Isolatoren [3]) hatten wir es mit demselben Mechanismus des Stromdurchganges zu tun. Der

---

[1]) Aus dem Folgenden wird aber klar, daß der „Wattwiderstand" sich in Wirklichkeit bedeutend konkreter deuten läßt, und daß er dem wahren Widerstand des Dielektrikums bedeutend näher ist, als die gewöhnlichen tabellarischen Werte der „Ohmschen Widerstände".

[2]) A. Joffe, Elektrizitätsdurchgang durch Kristalle. Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

[3]) Es wurden verschiedene Arten von Glimmer und Glas, paraffiniertes Papier sowie eine Mischung von Wachs und Kolophonium (Kabelisolationsmasse) untersucht.

Stromdurchgang wird nämlich durch eine Bewegung der durch die Wärme befreiten Ionen hervorgerufen. In Abwesenheit des Feldes ist die Anzahl der positiven und negativen Ionen in jedem Volumenelement im Mittel gleich. Beim Anlegen der Spannung beginnen die Ionen durch das Dielektrikum zu wandern und bilden an den Elektroden Anhäufungen, die ein neues Feld hervorrufen, das dem angelegten entgegengerichtet ist. Mit anderen Worten, wenn im Augenblick des Einschaltens der Spannung der durch den Isolator fließende Strom durch den Ausdruck $I = \frac{V}{R}$ gegeben wird, wo V die angelegte Spannungsdifferenz und R der wahre Widerstand des Isolators sind, so wird sich in den nächsten Augenblicken die Stromstärke vermindern, bis sie einen ganz bestimmten konstanten Wert $i = \frac{V-P}{R}$ erreicht, wo P den Wert der sich einstellenden Gegenspannung darstellt.

Es ist klar, daß, falls P von derselben Größenordnung wie V ist, der Strom auf einen kleinen Bruchteil sinken kann. Wenn wir nun die Anwesenheit der Gegenspannung außer acht lassen und den Widerstand des Isolators nach der Formel $R = \frac{V}{I}$ berechnen, so werden wir ganz verschiedene Werte erhalten, je nachdem ein großer oder kleiner Zeitraum von dem Anlegen der Spannung bis zu der Messung des Stromes verflossen ist. Unsere Beobachtungen zeigten, daß die Einstellung der Polarisation bloß einige Sekunden oder selbst Bruchteile von Sekunden dauert, so daß die gewöhnlich aus der Formel $R_1 = \frac{V}{i}$ berechneten Werte der Widerstände mit dem wahren Widerstand keineswegs übereinstimmen. Wir wollen diesen Wert des Stromes, der durch den Isolator nach der Einstellung der Gegenspannung fließt, den Reststrom, den Widerstand $R = \frac{V-P}{I}$ den wahren Widerstand des Isolators oder den Widerstand aus dem Anfangswert des Stromes nennen, $R_1 = \frac{V}{i}$ dagegen als den Widerstand aus dem Reststrom oder den Widerstand des polarisierten Isolators bezeichnen.

Außerdem wollen wir noch einen Wert anführen, der im weiteren von Nutzen sein wird. Wir wollen als Polarisationskapazität c den Quotienten der bis zu der Einstellung der Gegenspannung durchgeflossenen Elektrizitätsmenge Q und des Wertes der Gegenspannung selbst bezeichnen

$$c = \frac{Q}{P}.$$

Für den im Augenblick der Einschaltung fließenden Maximalwert des Stromes haben wir die Beziehung

$$I = \frac{V}{R}. \tag{1}$$

Nachdem sich die Gegenspannung P eingestellt hat, ergibt sich für den Reststrom folgender Wert:

$$i = \frac{V-P}{R}. \tag{2}$$

Um den wahren Widerstand des Isolators zu bestimmen, können wir den Formeln (1) und (2) entsprechend zwei Wege verfolgen: entweder muß der Reststrom i und die Gegenspannung P bestimmt und darauf R aus der Beziehung

$$R = \frac{V-P}{i} \tag{3}$$

berechnet werden, oder es ist der Strom nach einem so kleinen Zeitraum nach dem Einschalten der Spannung zu messen, daß P noch gleich Null gesetzt werden kann. Im letzteren Falle folgt R aus der Beziehung

$$R = \frac{V}{I}. \tag{4}$$

Von uns wurden beide Methoden angewandt und gaben gut übereinstimmende Resultate. Die erste Methode bietet praktisch keine Schwierigkeiten. Der Reststrom wurde mittels eines Spiegelgalvanometers von Hartmann & Braun (Empfindlichkeit etwa $2 \cdot 10^{-10}$ A pro Skalenteil) gemessen. Die Gegenspannung wurde aus der in dem polarisierten Isolator enthaltenen Elektrizitätsmenge ermittelt. Die Elektrizitätsmenge selbst wurde bestimmt, indem man den Isolator sich auf eine bestimmte Kapazität entladen ließ und die Spannung bestimmte, bis zu welcher sich diese Kapazität auflud. Die Gegenspannung P ergab sich dann als Quotient dieser Elektrizitätsmenge und der durch besondere Versuche ermittelten Polarisationskapazität c.

Die zweite Methode ist bedeutend schwieriger, hat aber den Vorzug, daß sie den ganzen Gang der Aufladung des Isolators zu messen erlaubt und nicht nur ein Berechnen des wahren Widerstandes, sondern auch eine Bestimmung der Polarisationskapazität c ermöglicht. Außerdem gibt sie unmittelbar die beiden Werte I und i.

Die Idee der Anordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. x ist der Isolator, a und b zwei Elektroden, d ein Schutzring, der nach a fließende Kriechströme auffängt, K ein Umschalter, der im Augenblick des Einschaltens der Spannung die Elektrode a auf eine kurze Zeitdauer mit der Erde verbindet und die induzierte Elektrizitätsmenge abführt. Dann

fließt der Strom durch den Isolator und durch einen Widerstand R (1 Proz. bis 3 Proz. des zu messenden Widerstandes des Isolators) zur Erde. Der Spannungsabfall längst dieses Widerstandes R wird mittels eines Fadenelektrometers von Lutz gemessen. Das Fadenelektrometer bietet den Vorzug einer großen Empfindlichkeit, die sich in weiten Grenzen ändern läßt. Die Einstellungszeit des Fadens ist so klein, daß der Apparat selbst den schnellsten Änderungen des Stromes zu folgen vermag [1]).

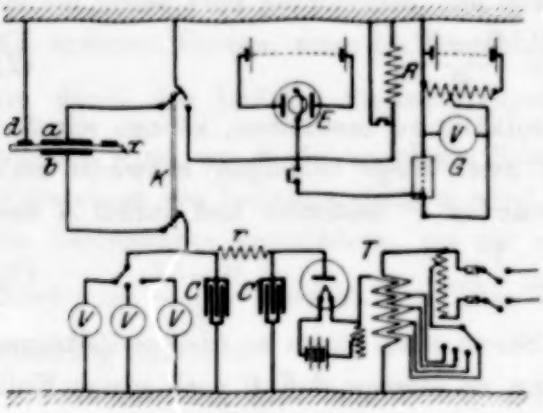


Fig. 1.

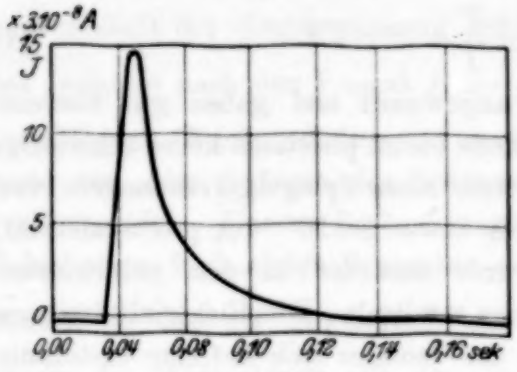


Fig. 2.

Wegen seiner großen Schnelligkeit kann der Prozeß des Aufladens mit dem Auge nicht verfolgt werden. Der Faden wurde deshalb auf eine schnell fallende photographische Platte projiziert. Eine von den so erhaltenen Kurven ist in der Fig. 2 angeführt. Man sieht, daß die Stromstärke äußerst schnell abfällt (eine Teilung der Abszissenachse entspricht 0,04 sec).

Versucht man das Gesetz des Stromabfalles analytisch auszudrücken, so zeigt sich, daß die Formel für die Entladung eines Kondensators mit konstanter Kapazität $I = I_0 e^{-kT}$ hier nicht anwendbar ist. Nur für den Anfangsteil der Kurve ist die Übereinstimmung befriedigend, für größere Zeitintervalle wird der Unterschied zwischen der nach dieser Formel berechneten und der experimentellen Kurve immer beträchtlicher. Da aber die Übereinstimmung im Anfang befriedigend ist, kann man versuchen, die Formel $I = I_0 e^{-kT}$ zu benutzen, um den Anfangsteil der Kurve bis zum Moment des Einschaltens der Spannung rückwärts zu extrapolieren, da gerade dieser Stromwert für uns von Wichtigkeit ist.

Die beiden erwähnten Methoden geben die Möglichkeit, die Abhängigkeit der wahren Leitfähigkeit des Dielektrikums von der Feldstärke und der Temperatur zu bestimmen. Was den Einfluß der Feld-

[1]) Mittels eines Fadenelektrometers und einer fallenden Platte ist es möglich, den Wert des Stromes 0,01 sec nach dem Einschalten zu ermitteln.

stärke anlangt, so ist von einer ganzen Reihe von Forschern[1]) folgende Abhängigkeit festgestellt worden:

$$\lg R = A = B - A X, \tag{5}$$

wo R der Widerstand des Dielektrikums und X die Feldstärke sind.

Da die Messungen dabei mit einem Galvanometer angestellt und folglich der Reststrom gemessen wurde, so entspricht die Formel (5) keineswegs dem wahren Widerstand R, sondern dem Widerstand des polarisierten Isolators R_1. Es muß untersucht werden, ob wir es hier tatsächlich mit einer Änderung des wahren Widerstandes zu tun haben, oder ob dieser Gang durch die Abhängigkeit der Gegenspannung von der Feldstärke bedingt wird. Um diese Frage zu entscheiden, wollen wir folgendermaßen verfahren: Wir tragen (Fig. 3) die Funktion $i = i(V)$ (Abhängigkeit des Reststromes von der Spannung) graphisch auf. Nehmen wir nun an, daß der wahre Widerstand R sich nicht verändert, wie ihn A. Joffe bei seinen Messungen gefunden hat, so läßt sich aus der Gleichung (2) $i = \dfrac{V - P}{R}$ die Gegenspannung als Funktion der gemessenen i und V und des unbekannten, aber konstanten R berechnen

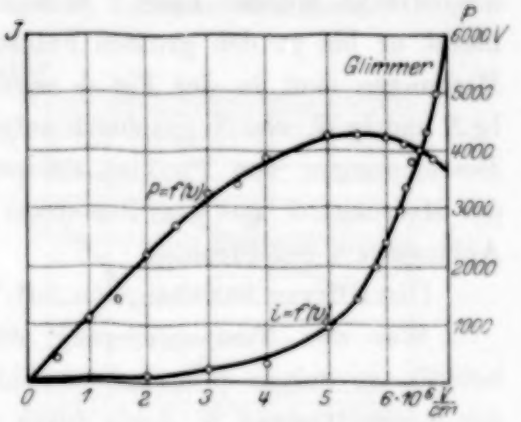


Fig. 3.

$$P = V - i R. \tag{6}$$

Die Größe R lassen wir vorläufig unbestimmt.

In demselben System, wie die Kurve $i = i(V)$, wollen wir nun die gemessene Kurve $P' = P'(V)$ in einem willkürlichen Maßstabe auftragen. Darauf geben wir R einen solchen Wert, daß der nach der Gleichung (6) bestimmte Wert von P bei einem bestimmten V mit dem der Kurve $P' = P'(V)$ entsprechenden zusammenfällt. Setzen wir nun den so bestimmten Wert von R in (6) ein, so bekommen wir eine zweite Kurve $P = P(V)$, die, falls die Annahme $R = \text{Const}$ richtig ist, mit der experimentellen $P' = P'(V)$ zusammenfallen muß. Eine solche graphische Prüfung ist in der Fig. 4 ausgeführt. Die mit den Kreisen bezeichneten Punkte entsprechen der experimentellen Kurve $P' = P'(V)$. Die Über-

[1]) H. H. Pool, Phil. Mag. **6**, 250, 488—501, 1916; H. Schiller, ZS. f. techn. Phys. **6**, 18, 1925.

einstimmung erweist sich als genügend, so daß unsere Annahme $R = \text{Const}$ gerechtfertigt ist und die Änderung des Widerstandes mit der Feldstärke durch die Abhängigkeit der Gegenspannung von der Feldstärke genügend erklärt wird [1]).

Unsere weiteren Messungen zeigten, daß die Abhängigkeit des Restwiderstandes R_1 von der Feldstärke tatsächlich in einem großen Spannungsintervall (für Glimmer $0{,}5 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^6$ Volt/cm) durch die Formel

$$\lg R = B - A X$$

ausgedrückt werden kann. Was den wahren Widerstand R betrifft, so bleibt er bis zu den größten Feldstärken konstant. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Fig. 4 wiedergegeben, wo die Abhängigkeit des $\lg R$ und $\lg R_1$ von X graphisch aufgetragen sind. Die zwei verschiedenen Bezeichnungen von Punkten entsprechen zwei verschiedenen Methoden der Messung: 1. aus dem Reststrom und der Gegenspannung, 2. aus dem Anfangswert des Stromes.

Die Kurven beziehen sich auf Versuche mit Glimmer.

Was den Temperaturgang des Widerstandes des Dielektrikums betrifft, so zeigte sich, daß sowohl der wahre Widerstand R, wie auch der Restwiderstand R_1 beide durch eine Formel

$$\sigma = \frac{1}{R} = \sigma_0 e^{\frac{\alpha}{T}}; \quad \log \sigma = \frac{\alpha}{T} + \beta \tag{7}$$

ausgedrückt werden können, wo T die absolute Temperatur des Isolators ist. Die experimentelle Abhängigkeit $\sigma = \sigma_0 e^{\frac{\alpha}{T}}$ ist für die Restleitfähigkeit des polarisierten Isolators von -180^0 C an bis zu der Schmelztemperatur richtig. Der Gang der wahren Leitfähigkeit wird durch dieses Gesetz nur für ein Temperaturgebiet oberhalb 0^0 C richtig wiedergegeben.

Die gemessene Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit $\lg \sigma$ von dem reziproken Wert der absoluten Temperatur $1/T$ ist für Glimmer in Fig. 5 aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Neigung von

$$\lg \sigma_1 \left(\sigma_1 = \frac{1}{R_1}\right)$$

bedeutend größer als die von $\lg \sigma$ ist, d. h. daß die wahre Leitfähigkeit bei einer Temperaturerhöhung bedeutend langsamer anwächst, als die Restleitfähigkeit des polarisierten Isolators. Die Zahlenwerte der

[1]) Aus unseren bisherigen Versuchen läßt sich noch nichts über die Abhängigkeit des Maximalwertes der Polarisationsspannung von der Schichtdicke schließen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Neigungen α (wahre Leitfähigkeit) und α_1 (polarisierter Isolator) haben beinahe gleiche Werte für die meisten untersuchten Isolatoren. Der Unterschied zwischen verschiedenen Isolatoren liegt folglich in den Zahlenwerten der Koeffizienten für $\lg \sigma_0$ und $\lg \sigma_{01}$ und in den Verhältnissen $n = \frac{\sigma_0}{\sigma_{01}}$.

Mit Hilfe der experimentell festgestellten Abhängigkeit des Widerstandes von der Feldstärke und der Temperatur wollen wir nun versuchen, die Erscheinungen der dielektrischen Verluste zu klären.

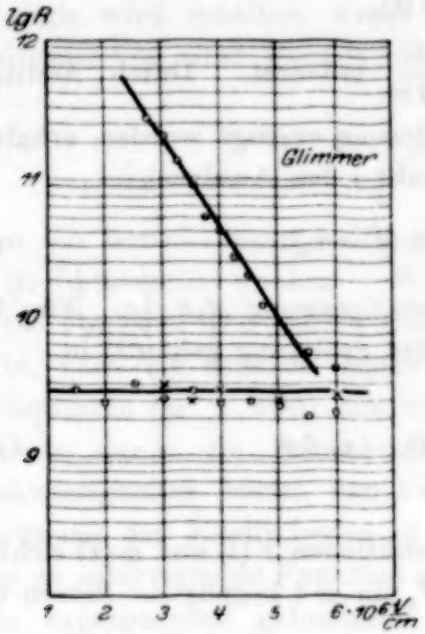


Fig. 4.

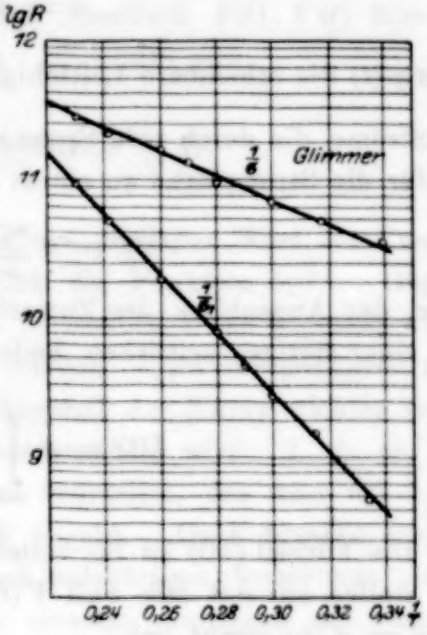


Fig. 5.

Es ergibt sich die Frage, ob der Widerstand des Isolators bei Wechselspannung mit dem wahren Widerstand oder mit dem nach dem Reststrom gemessenen identisch ist. Man sieht leicht ein, daß die bei Wechselspannung gemessene Leitfähigkeit σ von der Frequenz abhängen wird. Je höher die Frequenz ist, einen um so kleineren Einfluß übt die Gegenspannung aus, da sie nur bis zu dem Werte ansteigt, der kurz nach der einen Viertelperiode erreicht wird. Es wird deshalb der bei Wechselspannung durch den Isolator fließende Strom den bei Gleichspannung fließenden übertreffen. Um zu zeigen, daß die sogenannten „dielektrischen Verluste" mit der Jouleschen Stromwärme identisch sind, wollen wir näher den Einfluß betrachten, den das Auftreten der Gegenspannung ausübt.

Ist an einen Kondensator Wechselspannung angelegt, die dem Gesetz $V = V(t)$ gehorcht, so bietet die Ausführung der Berechnungen keine Schwierigkeit, wenn man das Superpositionsprinzip [1]) anwendet.

Das Superpositionsprinzip sagt folgendes aus: Der durch eine Spannungsänderung im Dielektrikum hervorgerufene Strom ist in seiner ganzen Dauer allein durch diese Spannungsänderung bestimmt und ist von vorherigen oder nachfolgenden Änderungen des Potentials unabhängig. Jede Spannungsänderung v ruft einen Strom hervor, der mit der Zeit nach dem Gesetz abnimmt:

$$i = \sigma \Delta v \varphi(t), \tag{8}$$

wo $\sigma \varphi(t)$ die scheinbare Leitfähigkeit $\frac{i}{\Delta v}$ bedeutet. Durch Addition der Ströme, die durch jede Spannungsänderung erzeugt wurden, erhalten wir für die Stromstärke zu einem Zeitpunkt t den Ausdruck:

$$J(t) = \sigma \sum_{i=1} \Delta_i v \varphi(t - \tau_i). \tag{9}$$

wo τ_i der Augenblick des Zuwachses der Spannung $\Delta_i v$ ist. Für den Fall einer stetigen zeitlichen Änderung der Spannung geht (9) in

$$I(t) = \sigma \int_{-\infty}^{t} \frac{dv}{dt} \varphi(t - \tau)\, d\tau \tag{10}$$

über.

Die Formel (10) ist für beliebige Funktionen $V(t)$ und $\varphi(\tau)$ richtig. Wir wollen uns mit dem Fall $V(t) = V_0 \sin . \omega t$ begnügen. Setzen wir $t - \tau = u$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} I(t) &= \sigma \omega V_0 \int_0^{\infty} \cos \omega (t - u) \varphi(u)\, du \\ &= \sigma \omega V_0 \cos \omega t \int_0^{\infty} \cos(\omega u) \varphi(u)\, du \\ &\quad + \sigma \omega V_0 \sin \omega t \int_0^{\infty} \sin(\omega u) \varphi(u)\, du \\ &= A \cos \omega t + B \sin \omega t \ldots [2]), \end{aligned} \tag{11}$$

[1]) I. u. P. Curie, Ann. chim. phys. (6) **18**, 203, 1889; A. Joffe, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

[2]) Man kann sich leicht überzeugen, daß die Formel (11) für ein beliebiges Gesetz des Abfalls des Stromes $J = J_0 . \varphi(t)$ bestehen bleibt. Sie ist schon seit langem allen den Theorien zugrunde gelegt worden, die in ihrem Aufbau von dem Begriff der „anomalen Verschiebungsströme" ausgehen.

wo
$$A = \omega \sigma V_0 \int_0^\infty \cos(\omega u)\, \varphi(u)\, du$$
und
$$B = \omega \sigma V_0 \int_0^\infty \sin(\omega u)\, \varphi(u)\, du. \tag{12}$$

Der Koeffizient A bestimmt den Wert des Querstromes. B denjenigen des Wattstromes. Der Quotient $\frac{B}{A}$ gibt den Wert von $\operatorname{tg}\delta$ $\left(\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi,\right.$ wobei $\cos\varphi$ der Leistungsfaktor ist$\left.\right)$. Die im Dielektrikum ausgeschiedene Energie wird erhalten, wenn man den Ausdruck $I(t) \cdot V(t)$ über den Zeitraum von einer Periode integriert. Es ergibt sich

$$W = \int_0^T I(t) \cdot V(t)\, dt = \frac{V_0}{2} B. \tag{13}$$

Um die Berechnungen weiter fortzusetzen, muß der Wert der Funktion $\varphi(t)$ festgestellt werden. Wir wählen die Funktion e^{-kt}. Obgleich diese Funktion den ganzen Gang des Stromabfalls nur ungefähr wiedergibt, kann sie dennoch angewendet werden, 1. da bei genügend hohen Frequenzen ($\omega > 300$) nur der Anfangsteil der Kurve wichtig ist, der gerade durch die Formel gut wiedergegeben wird; 2. da es keine Schwierigkeiten bietet, den Fehler zu beurteilen, den man bei der Berechnung der Koeffizienten A und B begeht. Dazu braucht man nur die zu integrierende Funktion graphisch aufzutragen, wobei man als $\varphi(t)$ die experimentell gefundenen Werte einsetzt, um dann mit einer beliebigen Genauigkeit die von der Kurve begrenzte Fläche zu berechnen.

Setzen wir nun in die Formel (12) die Funktion

$$\varphi(t) = e^{-kt} \quad \left(k = \frac{\sigma}{c}\right)$$

ein, so bekommen wir:

$$A = \sigma \omega V_0 \int_0^\infty e^{-kt} \cos\omega t\, dt = \frac{\omega \sigma V_0 k}{\omega^2 + k^2}$$
$$B = \sigma \omega V_0 \int_0^\infty e^{-kt} \sin\omega t\, dt = \frac{\omega^2 \sigma V_0}{\omega^2 + k^2}. \tag{14}$$

Durch diese Größen A und B wird der durch den polarisierten Isolator fließende Leitungsstrom I bestimmt. Da der Isolator außerdem noch die geometrische Kapazität $\bar{c}$ hat, so wird durch ihn bei der

Frequenz ω noch der Kapazitätsstrom $I_1 = \omega V_0 \bar{c} \cos \omega t$ fließen. Der Gesamtstrom erscheint als Summe dieser beiden

$$\begin{aligned} I(t) = I + I_1 &= (A + \omega V_0 \bar{c}) \cos \omega t + B \sin \omega t \\ &= \mathfrak{A} \cos \omega t + \mathfrak{B} \sin \omega t, \end{aligned} \tag{15}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \frac{\omega V_0 (\sigma k + \bar{c}\,\omega^2 + \bar{c}\,k^2)}{\omega^2 + k^2} \\ \text{und} \qquad \mathfrak{B} &= B = \frac{\omega^2 v_0 \sigma}{\omega^2 + k^2}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Es muß bemerkt werden, daß die Wahl der Funktion e^{-kt} zu der Annahme einer konstanten Polarisationskapazität c führt. Der ganze Isolator kann dann schematisch als eine Anordnung von den Kapazitäten C und $\bar{C}$ und des Widerstandes R dargestellt werden, die in der Fig. 6a angegeben ist.

Dabei haben wir die Koeffizienten $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ für den Fall berechnet, daß $\sigma_1 = 0$ ist; wir haben folglich angenommen, daß die durch den Reststrom bedingten Verluste vernachlässigt werden können. Dies trifft bei Zimmertemperatur und kleinen Feldstärken, wo $R \ll R_1$ ist, gewöhnlich zu. Für die Berechnung der Verluste können wir dann folgende Formeln anwenden:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta \backsimeq \delta = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} &= \frac{\omega \sigma}{\bar{c}\,\omega^2 + \bar{c}\,k^2 + \sigma k} = \frac{\omega \sigma c^2}{\omega^2 c^2 \bar{c} + \sigma^2 (c + \bar{c})}, \\ W = \frac{V_0}{2} \mathfrak{B} &= \frac{V_0^2 \omega^2 \sigma}{2(\omega^2 + k^2)} = \frac{V_0^2 \omega \sigma c^2}{2(\omega^2 c^2 + \sigma^2)}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wenn der Reststrom von derselben Größenordnung ist, wie der Anfangsstrom, so werden die Formeln etwas verwickelter. Ohne auf die Natur des Reststromes näher einzugehen, können wir die Leitfähigkeit σ_1 einer Streuung R_1 des Polarisationskondensators c gleichsetzen. Dann wird der Isolator schematisch nach der Fig. 6b dargestellt werden müssen. In diesem Falle bekommen wir statt (17)

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{(\omega^2 c^2 \sigma^2 + 2\omega^2 c^2 \sigma \sigma_1 + \sigma^3 \sigma_1)(\omega^2 c^2 + \sigma^2)}{\omega c^2 (\omega^2 c^2 + \sigma^2)(\sigma + \sigma_1)}, \\ W &= \frac{V_0^2}{2} \frac{\omega^2 c^2 \sigma^2 + 2\omega^2 c^2 \sigma \sigma_1 + \sigma^3 \sigma_1}{(\omega^2 c^2 + \sigma^2)(\sigma + \sigma_1)}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Bevor wir zu der Beurteilung der Einflüsse übergehen, die verschiedene Faktoren auf die Größe der Verluste ausüben, wollen wir

zeigen, daß der angeführte Mechanismus genügt, um diese Verluste zahlenmäßig zu berechnen.

Eine solche Prüfung wurde unter anderem an einer Art des Schottschen Glases ausgeführt, das von Schott selbst im Jahre 1921 untersucht worden war [1]). Die Zahlenwerte sind in folgender Tabelle enthalten:

Glasart	Zusammensetzung		σ	C (cm)	$\overline{C}$ (cm)	δ	δ	ω
	Mehr als 10 Proz.	Weniger als 10 Proz.	CGS			gemessen von Schott	ber.	
O 15	Si, Zn, K	B, Na	$2{,}0 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^2$	6,1	6,67′	6,9′	10^6

Eine ähnliche Übereinstimmung ist auch für andere Isoliermaterialien gefunden worden; da aber ihre Zusammensetzung unbekannt war, so konnte eine Vergleichung nur mit eigenen Messungen durchgeführt werden.

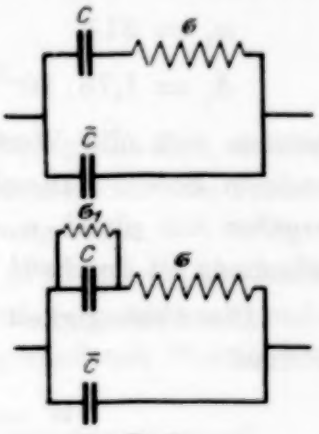


Fig. 6.

Wir gehen jetzt zu den Messungen der Abhängigkeit des Verlustwinkels und der Verluste selbst von der Frequenz über. Wir können hier $\sigma_1 = 0$ vernachlässigen [2]) und folglich die Formel (17) anwenden. Setzen wir

$$c^2 \sigma = m, \quad c^2 \bar{c} = n, \quad \sigma^2 (c + \bar{c}) = r,$$

so ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{m \omega}{r \omega^2 + r}. \qquad (19)$$

Der allgemeine Gang dieser Funktion ist in der Fig. 7 dargestellt. Er stimmt mit dem experimentell ermittelten Gang gut überein. Mercanton [3]) weist z. B. darauf hin, daß die Verluste bei den akustischen Frequenzen ein Maximum haben. Diese Frequenz, die dem Maximum der Verluste entspricht, läßt sich leicht rechnerisch ermitteln.

$$\frac{d \operatorname{tg} \delta}{d \omega} = 0; \quad m n \omega^2 + m r - 2 m n \omega^2 = 0; \quad \omega^2 = \frac{m r}{m n}.$$

Das Maximum liegt bei

$$\omega = \sqrt{\frac{r}{n}} = \frac{\sigma}{c} \sqrt{\frac{c + \bar{c}}{\bar{c}}} \approx \frac{\sigma}{c} = k.$$

[1]) E. Schott, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **18**, 82, 1921.

[2]) Weil die Verlustwinkelbestimmungen meist bei Zimmertemperatur ausgeführt sind, wo σ_1 sehr gering ist.

[3]) P. Mercanton, Journ. de phys. **1**, 33. 1902; E. Rosa u. Smyth, Phys. Rev. **8**, 1, 1899.

Die Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Frequenz bietet uns noch eine Möglichkeit, die Theorie zu prüfen. Da der Verlustwinkel durch zwei Parameter σ und c bestimmt wird, so können wir aus zwei experimentell ermittelten Werten $\operatorname{tg}\delta$, die zwei verschiedenen Frequenzen ω_1 und ω_2 entsprechen, die Zahlenwerte von σ und c selbst berechnen.

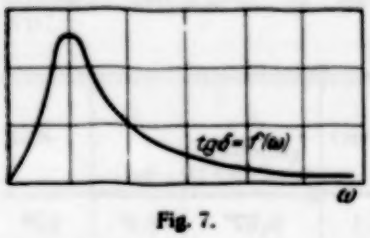


Fig. 7.

Solch eine Rechnung ist von uns für einen aus paraffiniertem Papier gebauten Kondensator ausgeführt worden. Der Verlustwinkel wurde mittels der von Wagner angegebenen Brückenschaltung gemessen. Die Messungen wurden bei den Frequenzen $\omega_1 = 314$ und $\omega_2 = 3140$ vorgenommen und gaben folgende Resultate:

$$\omega_1 = 314, \qquad \omega_2 = 3140,$$

$$\delta_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-3} = 5{,}95', \qquad \delta_2 = 13{,}7 \cdot 10^{-3} = 47{,}0',$$

woraus sich die Werte $\sigma = 3{,}3 \cdot 10^8$ CGS und $c = 5{,}5 \cdot 10^4$ cm berechnen ließen. Dieselben Größen aus der Kurve $I = I(t)$ berechnet, ergaben sich gleich $\sigma = 2{,}9 \cdot 10^8$ CGS, $c = 5{,}0 \cdot 10^4$ cm. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

Die Abhängigkeit der Verluste von der Frequenz wird durch die Formel

$$W = \frac{V_0^2}{2} \frac{\sigma c^2 \omega^2}{2(\omega^2 c^2 + \sigma^2)} = \frac{m\omega}{n\omega^2 + r} \tag{20}$$

gegeben. Diese Abhängigkeit ist graphisch in Fig. 8 abgebildet. Der Ausdruck (20) stimmt befriedigend mit der empirischen Formel von Granier[1]) $W = M\omega^n$, $(0{,}5 < n < 1)$, in dem Gebiet der Frequenzen, wo die Messungen ausgeführt waren, überein.

Wir wenden uns nun der Temperaturabhängigkeit der Verluste zu. Wir haben dabei die genauen Formeln für $\operatorname{tg}\delta$ und W (18) anzuwenden, da der Teil der Verluste, der durch den Reststrom bedingt wird, mit der Temperetur schnell anwächst. Ist dieser Teil so klein, daß wir ihn vernachlässigen können $(\sigma_1 \ll \sigma)$, so wird der Temperaturgang der Verluste durch die Temperaturabhängigkeit der wahren Leitfähigkeit σ gegeben:

$$W = \frac{V_0^2}{2} \frac{\sigma c^2 \omega^2}{2(\omega^2 c^2 + \sigma^2)} = \frac{m\sigma}{r\sigma^2 + r}. \tag{21}$$

[1]) M. Granier, Bull. Soc. Franç. Electr. 28, 333, 1923.

Man kann sich leicht überzeugen, daß diese Funktion ein Maximum haben muß (vgl. Fig. 9, Kurve *a*, in der als Temperaturfunktion der Leitfähigkeit $\sigma = \sigma_0 e^{\frac{a}{T}}$ eingesetzt ist). Kann der Einfluß von σ_1 nicht vernachlässigt werden, so muß man die genaue Formel

$$W = \frac{V_0^2}{2} \frac{\omega^2 c^2 \sigma^2 + 2\omega^2 c^2 \sigma \sigma_1 + \sigma^2 \sigma_1}{\omega^2 c^2 \sigma + \omega^2 c^2 \sigma_1 + \sigma_1 \sigma^2 + \sigma^3} \tag{22}$$

anwenden[1]).

Bei unseren Messungen der Werte σ und σ_1 kamen wir, wie schon erwähnt wurde, zu folgenden Schlüssen:

1. Der Temperaturgang von σ und σ_1 wird durch die Formeln

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{a}{T}} \quad \text{und} \quad \sigma_1 = \sigma_{01} e^{\frac{a_1}{T}}$$

gegeben.

2. Der Koeffizient α ist ungefähr gleich $\frac{1}{2}\alpha_1$.

3. $\sigma_0 \gg \sigma_{01}$.

Da α und α_1 für die meisten Dielektrika ungefähr gleich sind, so wird der verschiedene Temperaturgang der Verluste für verschiedene Dielektrika durch Unterschiede im Verhältnis σ_0/σ_1 hervorgerufen.

Die der Formel (22) entsprechende Kurve $W(T)$ kann ein Maximum haben, kann aber auch ohne Maximum verlaufen. So haben Berechnungen gezeigt, daß der aus den experimentell gefundenen Werten von

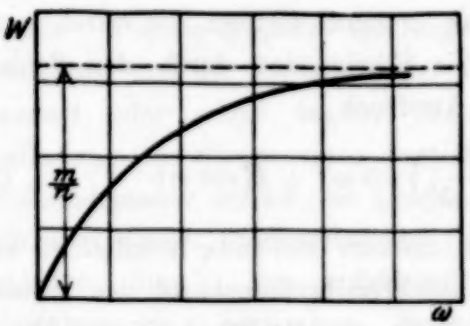


Fig. 8.

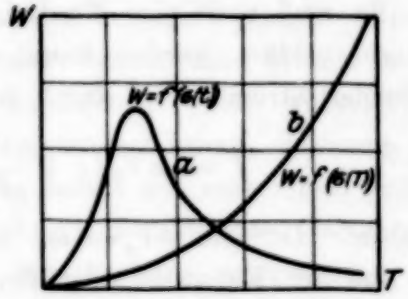


Fig. 9.

$\sigma(T)$ und $\sigma_1(T)$ ermittelte Temperaturgang der Verluste $W(T)$ bei Glas kein Maximum hat, dagegen bei einer Mischung von Wachs und Kolophonium ein solches aufweist.

---

[1]) Wenn aber dagegen die Reststromleitfähigkeit auch bei den niedrigsten Temperaturen so groß ist, daß wir nur sie bei der Verlustberechnung zu berücksichtigen haben, so bekommen wir eine aufsteigende Kurve ohne Maximum (Kurve *b* in der Fig. 9).

Diese theoretischen Temperaturabhängigkeiten der Verluste stimmen nun mit den gemessenen gut überein. In der Fig. 10 sind mehrere von Schott[1]) für Glas gewonnene Kurven wiedergegeben, in der Fig. 11 die von Pungs[2]) für eine Mischung von Wachs und Kolophonium gemessenen. So erklärt die angeführte Theorie selbst diejenigen Kurven, die bis jetzt keine theoretische Deutung zuließen.

Auch die Abhängigkeit der Verluste von der Feldstärke, d. h. von der Spannung bei konstanter Dicke des Isolators, die von Skinner[3]) und Frigon[4]) untersucht worden sind, läßt eine vollständige theoretische Deutung zu.

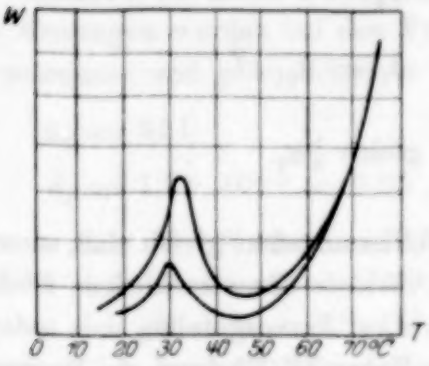


Fig. 10.

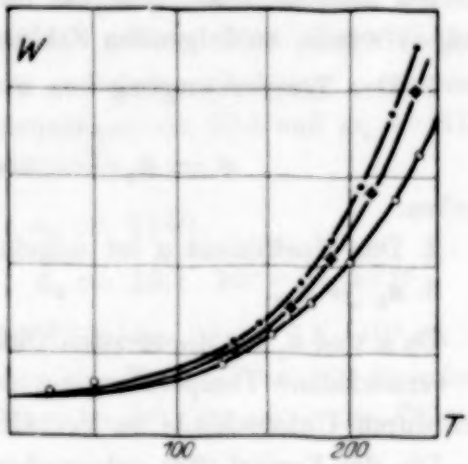


Fig. 11.

Es muß noch eine Erscheinung erwähnt werden, die durch unsere Theorie erklärt werden kann. Die Stärke des durch den Isolator fließenden Stromes wird durch den Ausdruck

$$I = \omega V_0 \left(\bar{c} + \frac{\sigma k}{\omega^2 + k^2} \right) \cos \omega t + B \sin \omega t \qquad (23)$$

gegeben. Der bei $\omega V_0 \cos \omega t$ in Klammern stehende Koeffizient kann als Maß der Kapazität oder der Dielektrizitätskonstante des Isolators gelten. Diese Größe ist nur in dem Falle von der Frequenz unabhängig, daß das Dielektrikum keinerlei Polarisationserscheinungen aufweist. Für die reellen Isolatoren fügt sich aber zu der geometrischen Kapazität $\bar{c}$ noch die Größe $\frac{\sigma k}{\omega^2 + k^2} = \Delta \bar{c}$ hinzu. Strebt ω zu ∞, so nähert sich

[1]) E. Schott, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **18**, 82, 1921.
[2]) L. Pungs, Arch. f. Elektrot. **1**, 342, 1912.
[3]) C. Skinner, Journ. Frankl. Inst. 1917.
[4]) M. Frigon, Revue Gen. d'Elect. **11**, 197, 1922.

$\Delta \bar{c}$ der 0. Diese Folgerung steht im vollen Einklang mit den Resultaten der experimentellen Beobachtungen, die die „scheinbare Kapazität" der Isolatoren betreffen. In der Fig. 12 ist die von Curtis[1]) gemessene Abhängigkeit $\Delta \bar{c}$ von der Frequenz ω dargestellt.

Wie wir gesehen haben, können wir, falls uns die Kurve $I = I(t)$ für irgend ein Dielektrikum gegeben ist, die Werte c, σ, σ_1 und $\bar{c}$ berechnen und daraus die Abhängigkeit der Verluste von der Frequenz und von anderen Faktoren ermitteln. Es kann folglich die schwierigere Bestimmung der Verluste durch die bedeutend einfachere Messung der Kurve $I = I(t)$ ersetzt werden. Haben wir eine Reihe von Isolatoren mit bekanntem σ, σ_1, c und $\bar{c}$, so können wir zweckmäßig für gegebene ω, V und T immer einen solchen Stoff wählen, der den Bedingungen am besten genügt. Für gewöhnliche technische Messungen ist jedoch eine Anordnung, die ein Fadenelektrometer und photographische Registrierung benutzt, wenig geeignet. Es ist deshalb von uns ein Apparat gebaut worden, der für die Aufnahme der Kurve $I = I(t)$ den Gebrauch eines üblichen ballistischen Galvanometers von mittlerer Empfindlichkeit zuläßt. Diesem Apparat ist folgende Idee zugrunde gelegt. Wird die Aufladung und die Entladung des Isolators binnen einer Minute mehrere hundert oder selbst tausend Male wiederholt, wobei während jeder Aufladung der Strom einen bestimmten, äußerst kurzen Zeitraum einen Meßkondensator auflädt, so können wir, indem wir nach einem größeren Zeitraum diesen Meßkondensator durch ein ballistisches Galvanometer entladen, die in ihm aufgehäufte, dem Isolator entnommene Elektrizitätsmenge Q bestimmen. Kennen wir weiterhin die Zahl n der Teilaufladungen während dieses größeren Zeitraumes sowie die Dauer τ jeder Teilaufladung, so ergibt sich als Mittelwert des Aufladestromes des Meßkondensators $i = \frac{Q}{n\tau}$. Indem wir den Zeitraum zwischen dem Anlegen der Spannung und dem Augenblick des Anschlusses des Meßkondensators verändern, können wir den ganzen Gang der Kurve $I = I(t)$ verfolgen.

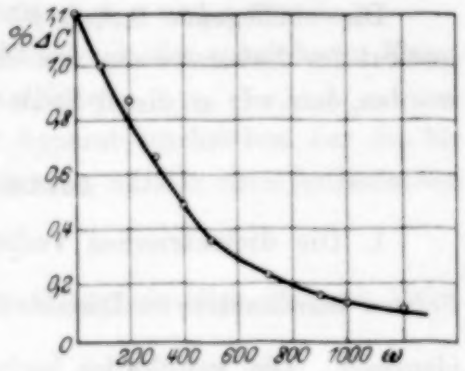


Fig. 12.

[1]) H. Curtis, Bull. Bur. Stand. **6**, 472, 1910.

Der Apparat enthält eine auf Bernstein isolierte Welle, auf der die Kommutationsanordnung montiert ist. Die Änderung des Momentes des Anschlusses wird durch eine gegenseitige Verschiebung der einzelnen Teile der Welle erzielt. Die Welle wird durch einen Elektromotor getrieben und die Tourenzahl am Tachometer abgelesen[1]).

Mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers von Hartmann & Braun läßt sich die Kurve $I = I(t)$ für den Fall einer geometrischen Kapazität von etwa 5000 bis 10000 cm aufnehmen. Mit einem empfindlicheren Galvanometer wäre es möglich, die Messungen auch für bedeutend kleinere Kapazitäten auszuführen.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalisch-Technischen Röntgeninstitut im Laboratorium von Herrn Akademiker A. Joffe ausgeführt worden, dem wir an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

1. Die dielektrischen Verluste sind mit der nach der Jouleschen Formel berechneten, im Dielektrikum absorbierten Wärmemenge $W = \frac{V^2}{R}$ identisch. Die gewöhnlich beobachtete Diskrepanz rührt daher, daß bei der Bestimmung von R die im Dielektrikum auftretende elektrische Gegenspannung (Raumladungen) außer acht gelassen wird.

2. Es werden zwei Methoden beschrieben, die die Messung des wahren Widerstandes R ermöglichen.

3. Es wird die Abhängigkeit des wahren Widerstandes des Dielektrikums von der Feldstärke und der Temperatur bestimmt. Von der Feldstärke hängt der wahre Widerstand selbst bei sehr intensiven elektrischen Feldern nicht ab. Die gewöhnlich beobachtete Änderung des Widerstandes wird durch eine Änderung der elektrischen Gegenspannung bedingt.

4. Auf den konkreten Mechanismus der Leitfähigkeit der Isolatoren gestützt, gelingt es, alle bisher bekannten, das Gebiet der Verluste betreffenden Tatsachen theoretisch quantitativ zu klären, nämlich:

a) die Abhängigkeit des Verlustwinkels (Mercanton und Rosa) und der Verluste selbst (Rosa und Granier) von der Frequenz;

---

[1]) Der oben beschriebene einfache Apparat erlaubt den durch den Isolator fließenden Strom $3 \cdot 10^{-4}$ sec nach dem Einschalten der Spannung zu messen; er gibt folglich die Möglichkeit, einen Wert des Stromes zu erhalten, der dem Anfangswert bedeutend näher liegt, als der mittels des Fadenelektrometers gefundene.

b) den Temperaturgang der Verluste, den stetig aufsteigenden (Schottsches Glas) sowie den ein Maximum anzeigenden (Pungs und Schweiger).

c) die Abhängigkeit von der Feldstärke und der Dicke (Frigon).

5. Es wird gezeigt, daß die aus den für den Isolator charakteristischen Größen σ und c berechneten Werte der Verluste mit den experimentell gewonnenen Werten zusammenfallen.

6. Die Konstanten σ und c, die für das Verhalten des Isolators bei Gleichstrommessungen maßgebend sind, werden aus den bei zwei Frequenzen ermittelten Verlustwinkeln theoretisch berechnet und stimmen gut mit den unmittelbar gemessenen Werten von σ und c überein.

7. Die von Curtis gefundene Abhängigkeit der scheinbaren Kapazität von der Frequenz wird theoretisch erklärt.

8. Es wird ein besonders gebauter Apparat beschrieben, der die für die Bestimmung der Verluste nötigen Größen mittels eines ballistischen Galvanometers zu messen erlaubt.

Leningrad, Physikal.-Technisches Röntgeninstitut, August 1926.

Das Streuvermögen des Natriumfluorids für Röntgenstrahlen.

Von **Tom. Barth** in Oslo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. November 1926.)

Debye-Scherrer-Aufnahmen von NaF. — Berechnung der Intensitäten der Reflexionslinien nach Bijvoets Formel unter Berücksichtigung der Elektronenanordnungen im Natrium- und Fluorion. — Diskussion der Tatsachen.

Beim Studium der Kristallstruktur des Villiaumits[1]) von der Zusammensetzung NaF erwies es sich auch notwendig, zum Vergleich mehrere Röntgenaufnahmen vom reinen NaF zu machen. Dabei ergab sich, daß die Reflexionslinien mit ungeraden Indizes (311, 331) stets im Diagramm mit relativ großer Stärke auftraten, trotzdem sie nach der gewöhnlichen Berechnungsmethode ausgelöscht werden sollten. Das Auftreten dieser Linien ist bereits früher von W. P. Davey[2]) beobachtet worden, die große Stärke der betreffenden Linien auf unseren Filmen war aber die Veranlassung dazu, auf diese Frage etwas näher einzugehen.

Es sind noch weitere Fälle bekannt, wo derartige, nicht zu erwartende Linien auftreten, so bei MgO[3]), $SrCl_2$[4]) und LiH[5]).

W. H. Bragg hat empirisch zuerst festgestellt, daß das Reflexionsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen annähernd proportional der Zahl der im Atom enthaltenen Elektronen ist. Wie A. E. van Arkel[6]) hervorhebt, dürfen wir aber die Intensitäten benachbarter Interferenzlinien nur dann direkt vergleichen, wenn die räumliche Ausdehnung der Atome vernachlässigt werden darf. Bei den leichteren Atomen ist dies nicht zulässig, und das Verhältnis der Intensitäten benachbarter Reflexionslinien wird eine Funktion der Reflexionswinkel sein.

Verschiedene Forscher haben versucht, den Einfluß der Elektronenkonfiguration auf das Streuvermögen der Atome zu berücksichtigen. Hierauf beziehen sich die Arbeiten von A. H. Compton[7]), A. W. Hull[8]).

---

[1]) G. Lunde, Zentralbl. f. Min. Abt. A, 1927.
[2]) Phys. Rev. **21**, 143, 1923.
[3]) W. Gerlach und O. Pauli, ZS. f. Phys. **7**, 116, 1921; **9**, 191, 1922.
[4]) H. Mark und S. Tolksdorf, ebenda **33**, 618, 1925.
[5]) J. M. Bijvoet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **42**, 860, 1923.
[6]) ZS. f. Phys. **37**, 672, 1926.
[7]) Phys. Rev. **9**, 29, 1917.
[8]) Ebenda **9**, 84, 1917.

P. Debye und P. Scherrer[1]), W. L. Bragg, R. W. James und C. H. Bosanquet[2]), J. M. Bijvoet (l. c.).

Unter der Annahme, daß es die außerhalb des Kernes befindlichen Elektronen sind, die die Röntgenstrahlen streuen, wird die in einer bestimmten Richtung vom Atom reflektierte Welle die Resultante der von den verschiedenen Elektronen reflektierten Wellen sein. Liegen nun sämtliche Elektronen so nahe an dem Kern, daß ihre gegenseitigen Abstände klein sind im Vergleich zur Wellenlänge der Strahlung, so wird das Streuvermögen des Atoms, unabhängig von dem Reflexionswinkel, proportional der Elektronenzahl sein. Sind aber die relativen Abstände zwischen den Elektronen nicht mehr klein im Vergleich zur Wellenlänge der Strahlung, so wird sich der Phasenunterschied der Reflexionen der verschiedenen Elektronen durch ein Abnehmen des Streuvermögens der Atome für große Reflexionswinkel bemerkbar machen (vgl. J. M. Bijvoet, l. c.).

Wir berechnen nun die Intensitäten der Interferenzlinien nach der üblichen Formel

$$J = \frac{(A^2 + B^2) \cdot s}{\Sigma h^2}, \tag{1}$$

wo s den Häufigkeitsfaktor darstellt, $(A^2 + B^2)$ den Strukturfaktor. Für die Natriumchloridstruktur nimmt dieser Faktor die Form $(A^2 + 0)$ an, und wir erhalten, wenn alle Indizes ungerade sind: $A = \psi_k - \psi_a$, und wenn alle Indizes gerade sind: $A = \psi_k + \psi_a$, wo ψ_k und ψ_a das Streuvermögen des Kations, bzw. des Anions darstellen. Für alle anderen Ebenen wird A gleich Null.

Indem wir annehmen, daß ein Teil der Elektronen im Natrium- und Fluorion sich so nahe an dem Kern befinden, daß ihr Reflexionsvermögen unabhängig vom Reflexionswinkel wird, ein anderer Teil dagegen sich in einer äußeren Sphäre befindet, können wir das Streuvermögen ψ_{Na^+} und ψ_{F^-} der betreffenden Ionen berechnen. J. M. Bijvoet[3]) hat nämlich gezeigt, wie man in einfacher Weise den Faktor bestimmen kann, mit welchem die Streukraft eines auf einer Kugelschale befindlichen Elektrons für einen bestimmten Reflexionswinkel reduziert werden muß. Er findet für den Reduktionsfaktor:

$$\psi_\sigma = \frac{\sin 2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}{2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}, \tag{2}$$

[1]) Phys. ZS. **19**, 474, 1918.
[2]) Phil. Mag. (6) **41**, 309; **42**, 1, 1921; **44**, 433, 1922.
[3]) l. c., S. 869—870.

und für sämtliche auf der Kugelschale befindlichen Elektronen:

$$\psi = \Sigma_S \frac{\sin 2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}{2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}, \tag{3}$$

wo ϱ den Radius der Kugelschale, a die Kantenlänge des Elementarkubus und Σ_S die Zahl der Elektronen bedeuten. Für das Streuvermögen beispielsweise des Natriumatoms erhalten wir:

$$\psi_{Na^+} = \Sigma_J + \Sigma_S \frac{\sin 2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}{2\pi \frac{\varrho \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}, \tag{4}$$

worin Σ_J die Zahl der dem Kern benachbarten Elektronen darstellt.

Beim Einsetzen der Werte für a und für ϱ in Gleichung (4) können wir nun das Streuvermögen für das einfach positive Natriumion und das

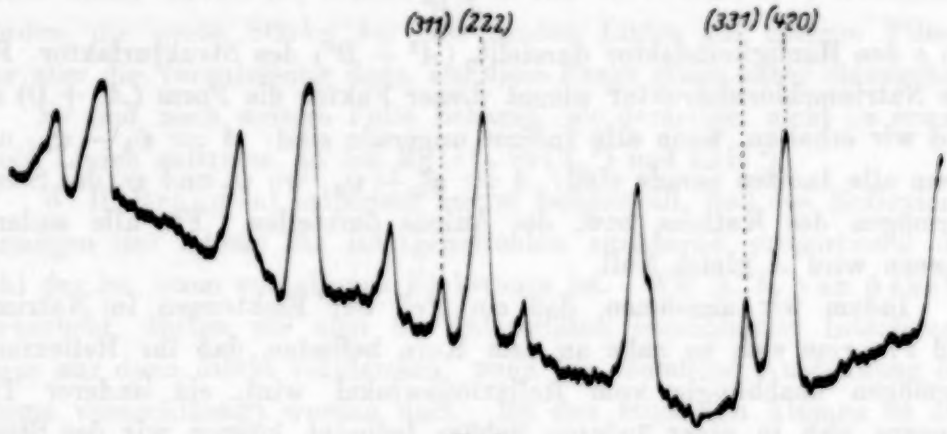


Fig. 1.

einfach negative Fluorion berechnen. Für die Kantenlänge des Elementarwürfels von NaF haben wir $a = 4{,}620$ Å, für die Radien der äußeren Elektronensphären von Na^+ und F^- nehmen wir die Zahlen von H. G. Grimm[1]), Na^+: $\varrho = 0{,}52$, F^-: $\varrho = 0{,}74$, wobei unter ϱ der Radius der Kugel zu verstehen ist, die dem in edelgasähnlichen Ionen angenommenen „Elektronenkubus" umschrieben ist.

Unter der Annahme, daß sämtliche Elektronen so nahe an den Kern gerückt sind, daß sie praktisch mit diesem zusammenfallen, wird der Strukturfaktor für F^- und Na^+ gleich groß. Nehmen wir an, daß nur

[1]) H. G. Grimm und H. Wolff, ZS. f. phys. Chem. **119**, 254, 1926.

die K-Schalen der beiden Ionen praktisch mit dem Kern zusammenfallen und die Elektronen der L-Schale auf eine Kugelschale mit dem Radius ϱ gleichmäßig verteilt sind, so erhalten wir für das Streuvermögen der Ionen:

$$\psi = 2 + 8 \frac{\sin 2\pi \frac{\varrho \cdot \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}{\sin 2\pi \frac{\varrho \cdot \sqrt{\Sigma h^2}}{a}}.$$

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Aus Gleichung (1) können wir aus diesen Zahlen die Intensitäten der Reflexionslinien berechnen und erhalten die in Tabelle 2 aufgeführten Werte. Wir sehen sogleich (vgl. auch Fig. 1), daß der Einfluß der auf die äußere Sphäre verlegten acht Elektronen zu stark überwiegt, denn die Ebenen (311) und (331) erhalten die gleiche Reflexionskraft wie die Ebene (222) bzw. (420).

Tabelle 1. Streuvermögen der Ionen im Natriumfluorid.

Indizes	Alle 10 Elektronen im Kern	2 Elektronen im Kern, 8 Elektronen in der äußeren Sphäre	
		Na^+ ($\varrho = 0{,}52$)	F^- ($\varrho = 0{,}74$)
111	10	8,13	6,50
200	10	7,56	5,56
220	10	5,71	2,77
311	10	4,40	1,50
222	10	4,05	1,26
400	10	2,82	0,56
331	10	2,21	0,27
420	10	1,91	0,26

Tabelle 2. Intensitäten.

Indizes	Beobachtet	Berechnet	
		10 Elektronen im Kern	2 Elektronen im Kern 8 Elektronen in der äußeren Sphäre
111	0	0	110
200	10	9800	4075
220	10	9800	1734
311	2	0	294
222	8	4267	296
400	6	2400	69
331	3	0	76
420	9	6400	90

Wie Grimm auch selbst schreibt, liegt ein direkter Beweis für die Richtigkeit seiner Ionenradien nicht vor, doch dürfte der Gang der Radien jedenfalls annähernd korrekt sein.

Nun sind aber die von N. Bohr und H. A. Kramers[1]) geschätzten Radien um etwa 20 bis 25 Proz. größer. Wenn man mit diesen Radien rechnete, würde die Reflexionsintensität der Fläche (311) sogar größer als die der Fläche (222) werden. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten wird somit noch schlechter. Um mit der benutzten Formel eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zu erhalten, müßte man den Ionenradien erheblich niedrigere Werte beilegen. Oder aber, man könnte die Annahme machen, daß die Elektronen der *L*-Schale sich auf mehrere Schalen verteilen, etwa in zwei Schalen zu je vier Elektronen, ebenfalls unter Änderung der Radien.

Es hat aber nicht viel Sinn, irgend eine Elektronenkonfiguration zu suchen, für welche die Intensitäten genau übereinstimmen, denn solange wir noch nichts Bestimmtes über die Richtigkeit der benutzten Ionenradien sowie über die Verteilung der Elektronen in den beiden Ionen aussagen können, kommen zu viele variable Faktoren in Frage.

Immerhin ist gezeigt worden, daß die Intensitäten der Reflexionslinien im NaF nur unter Berücksichtigung spezieller Elektronenanordnungen erklärt werden können, nicht aber durch die Annahme, daß nur die Elektronenanzahl eines Ions das Reflexionsvermögen bestimme.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität, den 22. Nov. 1926.

---

[1]) H. A. Kramers, Naturw. **11**, 550, 1923.

Über eine neue Begründung der Quantenmechanik.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Die vier bisher entwickelten Formen der Quantenmechanik: die Matrizentheorie, die Theorie von Born und Wiener, die Wellenmechanik und die Theorie der q-Zahlen, sind als Spezialfälle enthalten in einer allgemeineren formalen Theorie. Im Anschluß an einen Gedanken von Pauli kann diese neue Theorie auf einige einfache Grundpostulate statistischer Natur gegründet werden [1]).

I. Teil.

§ 1. *Einleitung.* Nach Schrödinger ist einer Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$ eine Schwingungsgleichung

$$\left\{H\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial y}, y\right) - W\right\}\varphi(y) = 0, \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi i} \tag{1}$$

zuzuordnen. Sie steht in Korrespondenz zur klassischen Hamilton-Jacobischen Gleichung, was besonders anschaulich wird, wenn man statt φ die Größe

$$S = \varepsilon \ln \varphi \tag{2}$$

einführt; man erhält dann aus (1) die Gleichung

$$\left\{H\left(\frac{\partial S}{\partial y} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial y}, y\right) - W\right\}\cdot 1 = 0 \tag{3}$$

(eingeklammerter Operator angewandt auf die Zahl 1 gibt Null), die für $h \longrightarrow 0$ in die Hamilton-Jacobische Gleichung übergeht.

Für die Durchführung der Theorie muß vorausgesetzt werden, daß (1) eine selbstadjungierte Gleichung ist. Dies möchte zunächst für eine sehr spezielle Bedingung angesehen werden; die folgenden Betrachtungen lassen jedoch erkennen, daß sie vollkommen übereinstimmt mit der wohlbekannten in der Matrizentheorie (bzw. ihren Verallgemeinerungen) auftretenden Bedingung dafür, daß die Energiefunktion $H(p, q)$ „hermitisch“ oder „reell“ ist.

---

[1]) Die formalen Ergebnisse der folgenden Arbeit sind zum Teil auch von Herrn F. London aufgefunden und in einer Arbeit, die nach Abschluß meines Manuskripts erschien, in sehr klarer und durchsichtiger Form dargestellt. Es schien jedoch in Rücksicht auf den Zusammenhang des Ganzen untunlich, nachträglich Kürzungen einiger Stellen vorzunehmen. — (Zusatz bei der Korrektur). Im wesentlichen dieselben Tatsachen, die in dieser Arbeit erläutert sind, finden sich, von einer etwas anderen Seite aus betrachtet, in einer im Erscheinen begriffenen Arbeit von Herrn P. A. M. Dirac.

Ich habe mir die folgende Frage vorgelegt: Statt der p, q mögen durch eine kanonische Transformation neue Veränderliche P, Q eingeführt werden, wobei $H(p, q) = \overline{H}(P, Q)$ werden möge. Dann wollen wir mit $\overline{H}$ die neue Wellengleichung

$$\left\{\overline{H}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) - W\right\} \psi(x) = 0 \tag{4}$$

bilden. Wir erhalten so zu jeder kanonischen Transformation ein besonderes $\psi(x)$. Wie verhalten sich diese $\psi(x)$ zu der ursprünglichen Funktion $\varphi(y)$? Die Beantwortung dieser Frage wird sich aus den späteren Betrachtungen ergeben.

Ihre Untersuchung führte zur Feststellung sehr allgemeiner formaler Zusammenhänge in den quantenmechanischen Gesetzen, welche die in den bisherigen Formulierungen niedergelegten formalen Tatsachen als spezielle Fälle in sich enthalten. Dabei ergab sich auch eine engere Verbindung zwischen den verschiedenen bislang entwickelten Darstellungen der Theorie. Bekanntlich ist die Quantenmechanik in vier verschiedenen, selbständigen Formen entwickelt worden; außer der ursprünglichen Matrizentheorie liegen vor die Theorie von Born und Wiener, die Wellenmechanik und die Theorie der q-Zahlen. Die Beziehungen der letzteren drei Formulierungen zur Matrizentheorie sind bekannt; jede Formulierung führt zu den gleichen Endformeln wie die Matrizentheorie, soweit diese selber reicht. Dabei standen jedoch die drei späteren Formulierungen untereinander ohne eigentliche innere Verbindung da; es fehlte sogar der allgemeine Beweis, daß sie auch dort, wo sie über die Matrizentheorie hinausgehen, zu äquivalenten Ergebnissen führen.

Die in dieser Arbeit dargestellte Theorie enthält alle vier Formulierungen in sich als sehr spezielle Fälle und stellt ihre inneren Wechselbeziehungen klar. Wir beziehen uns der Einfachheit halber bei allen Erörterungen auf Systeme von nur einem Freiheitsgrad. Die vorzuführenden Betrachtungen können jedoch sofort auf Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden verallgemeinert werden.

Die gewonnenen Einsichten in die formalen Zusammenhänge der Theorie ermöglichten auch die quantitative Fassung und Weiterentwicklung einer von Pauli stammenden Idee, durch welche der eigentliche physikalische Sinn der quantenmechanischen Gesetze in ein neues Licht gerückt wird. Im engen Anschluß an den Paulischen Gedanken soll hier versucht werden, die quantenmechanischen Gesetze als Folgerungen

einiger einfacher statistischer Annahmen zu begründen. Pauli hat im Anschluß an Überlegungen von Born [1]) folgende physikalische Deutung der Schrödingerschen Eigenfunktionen vorgeschlagen [2]): Ist $\varphi_n(q)$ normiert, so gibt

$$|\varphi_n(q)|^2 dq \tag{5}$$

die Wahrscheinlichkeit an, daß, wenn das System sich im Zustand n befindet, die Koordinate q einen Wert im Intervall $q, q+dq$ besitzt. Diese Deutung ist eng verwandt mit Borns Deutung der Lösung $\sum_n c_n(t)\varphi_n(y)$ der vom Parameter W befreiten Schrödingergleichung; Born nimmt an, daß

$$|c_n(t)|^2 \tag{6}$$

die Wahrscheinlichkeit sei, daß zur gegebenen Zeit t das System im n-ten Zustand ist. Beide Deutungen sind physikalisch so unmittelbar einleuchtend und naturgemäß, daß eine ausführlichere Erläuterung überflüssig scheint. Sie sind auch beide enthalten in der allgemeinen statistischen Deutung der Quantenmechanik, die wir im folgenden entwickeln.

Pauli hat folgende Verallgemeinerung ins Auge gefaßt: Es seien q, β zwei hermitische quantenmechanische Größen, die wir hier der Bequemlichkeit halber beide als stetig veränderlich annehmen wollen; dann wird es stets eine Funktion $\varphi(q, \beta)$ geben, derart, daß

$$|\varphi(q_0, \beta_0)|^2 dq \tag{7}$$

die (relative) Wahrscheinlichkeit mißt, daß bei gegebenem Zahlwert β_0 von β die Größe q einen Zahlwert im Intervall q_0, q_0+dq besitzt. Die Funktion $\varphi(q, \beta)$ wird von Pauli als Wahrscheinlichkeitsamplitude bezeichnet. Man wird dabei erwarten müssen:

Postulat I: Die Funktion $\varphi(q, \beta)$ ist unabhängig von der mechanischen Natur (der Hamiltonfunktion) des Systems und nur durch die kinematische Beziehung zwischen q und β bestimmt.

Postulat II: Ist $\psi(Q_0, q_0)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude für einen Zahlwert Q_0 von Q bei vorgegebenem $q = q_0$, so wird die Amplitude $\Phi(Q_0, \beta_0)$ für ein gewisses Q_0 bei vorgegebenem β_0 gleich

$$\Phi(Q_0, \beta_0) = \int \psi(Q_0, q)\varphi(q, \beta)\, dq, \tag{8}$$

wobei die Integration über den ganzen Wertebereich von q zu erstrecken ist.

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926; **40**, 167, 1926.

[2]) W. Pauli, Anmerkung in einer im Druck befindlichen Arbeit über Gasentartung.

Der Umstand, daß sonach nicht die Wahrscheinlichkeiten selbst, sondern ihre Amplituden dem gewöhnlichen Kombinationsgesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgen, kann passend als Interferenz der Wahrscheinlichkeiten bezeichnet werden [1]).

§ 2. *Statistische Begründung der Quantenmechanik.* Eine quantenmechanische Größe q betrachten wir als eine Zahl, die in einer gewissen Punktmenge der komplexen Ebene veränderlich ist. Diese Punktmenge kann aus Kurvenstücken und diskreten Punkten bestehen. Wir stellen uns im folgenden zur Vereinfachung der Ausdrucksweise vor, daß sie nur aus einer Kurve besteht, deren Bogenelement wir durch $|dq|$ bezeichnen. Die im folgenden auszuführenden Integrationen sind stets über das ganze Wertegebiet von q zu erstrecken; sie wären bei genauerer Ausdrucksweise im allgemeinen noch durch Summen zu ergänzen. Wir werden nur durch gelegentliche Zwischenbemerkungen erläutern, wie die systematische Behandlung der nicht kontinuierlich variablen Größen durch eine sinngemäße Übertragung der für stetig variable Größen entwickelten Betrachtungen durchzuführen ist.

Die Multiplikation der Zahlwerte der quantenmechanischen Größen ist selbstverständlich kommutativ. Es spielt jedoch neben der gewöhnlichen Addition und Multiplikation noch eine andere Verknüpfungsweise der quantenmechanischen Größen eine wichtige Rolle, die symbolisch gleichfalls als Addition und Multiplikation bezeichnet wird, und die statt des kommutativen Gesetzes der Multiplikation den bekannten quantenmechanischen Vertauschungsregeln genügt. Wir wollen aber diese Verknüpfungsregeln nicht unter die primären Voraussetzungen der Theorie aufnehmen. In Rücksicht auf diese symbolische Addition und Multiplikation müssen wir später, da wir sie in derselben Weise bezeichnen werden wie die gewöhnliche, unterscheiden zwischen einer mechanischen Größe β (einer „q-Zahl“) und ihrem Zahlwert β. Da wir jedoch auch diese zumeist mit demselben Buchstaben bezeichnen, so muß sehr sorgfältig auf die Bedeutung der verschiedenen Formeln geachtet werden.

---

[1]) Eine direkte Komposition der Wahrscheinlichkeiten selber anstatt ihrer Amplituden, entsprechend der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung, ergibt sich in zwei Klassen von Spezialfällen, nämlich erstens bei Vorhandensein von Inkohärenzen [M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926] und zweitens bei Resonanz (W. Heisenberg, ZS. f. Phys. (im Erscheinen); P. Jordan, ebenda (im Erscheinen).

Postulat A: Zu zwei mechanischen Größen q, β, die in einem vollständig bestimmten kinematischen Verhältnis zueinander stehen, gibt es zwei Funktionen

$$\varphi(x, y), \quad \psi(x, y), \tag{9}$$

derart, daß

$$\varphi(x, y)\, \psi^*(x, y)\, dx \tag{10}$$

die absolute bzw. relative Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß bei gegebenem $\beta = y$ der Wert von q zwischen x und $x + dx$ liegt. Die Funktion $\varphi(x, y)$ nennen wir die Amplitude der Wahrscheinlichkeit; $\psi(x, y)$ werden wir gelegentlich auch Ergänzungsamplitude nennen. Der Stern * bedeutet, daß konjugiert komplexe Funktion zu $\psi(x, y)$ für ungeänderte (nicht für konjugiert komplexe) Argumente x, y zu nehmen ist.

Postulat B: Die entsprechenden Funktionen $\overline{\varphi}(x, y)$, $\overline{\psi}(x, y)$ für das vertauschte Paar β, q sind gegeben durch

$$\overline{\varphi}(x, y) = \psi^*(y, x), \quad \overline{\psi}(x, y) = \varphi^*(y, x). \tag{11}$$

Hiermit ist auch eine einfache Symmetrieeigenschaft der Wahrscheinlichkeiten selbst festgestellt: Die Wahrscheinlichkeit

$$w(x, y) = \varphi(x, y)\, \psi^*(x, y)$$

für einen Wert x von q bei gegebenem Werte y von β ist gleichzeitig auch die Wahrscheinlichkeit für den Wert y von β bei vorgegebenem Werte x von q.

Postulat C: Die Wahrscheinlichkeiten kombinieren interferierend. Seien F_1, F_2 zwei Tatsachen, für welche die Amplituden φ_1, φ_2 bestehen. Wenn F_1, F_2 sich ausschließen, ist

$$\varphi_1 + \varphi_2 \tag{12}$$

die Amplitude für die Tatsache „F_1 oder F_2"; wenn F_1, F_2 unabhängig sind, ist

$$\varphi_1 \varphi_2 \tag{13}$$

die Amplitude für die Tatsache „F_1 und F_2".

Als erste Folgerung ergibt sich: Sei $\varphi(x, y)$ die Amplitude für einen Wert x von q bei gegebenem $\beta = y$ und $\chi(x, y)$ die Amplitude für $Q = x$ bei gegebenem $q = y$; dann ist

$$\Phi(x, y) = \int \chi(x, z)\, \varphi(z, y)\, dz \tag{14}$$

die Amplitude für $Q = x$ bei gegebenem $\beta = y$.

Darin wollen wir jetzt insbesondere $Q = \beta$ wählen. Nach Postulat B entsteht

$$\Phi(\beta', \beta'') = \int \varphi(x, \beta'')\, \psi^*(x, \beta')\, dx \tag{15}$$

als Wahrscheinlichkeit, daß β den Zahlwert β' besitzt, wenn β den Zahlwert β'' hat. Man erkennt also, daß bei richtiger Normierung die Orthogonalitätsrelation

$$\int \varphi(x, \beta'') \psi^*(x, \beta') \, dx = \delta_{\beta' \beta''} = \begin{cases} 1 \text{ für } \beta' = \beta'' \\ 0 \text{ für } \beta' \neq \beta'' \end{cases} \tag{16}$$

besteht [1]). Dies gilt unabhängig davon, ob die Größe β stetig oder diskret variabel ist. Wenn die Wertemenge von q diskrete Punkte enthält, ist das Integral in (16) durch eine Summe zu ergänzen bzw. zu ersetzen. Ganz entsprechend erhält man

$$\int \varphi(\beta'', x) \psi^*(\beta', x) \, dx = \delta_{\beta' \beta''}. \tag{17}$$

Definition: Wenn die Amplitude $\varrho(x, y)$ für jeden möglichen Wert x von p beim Werte y von q gleich

$$\varrho(x, y) = e^{-\frac{xy}{\varepsilon}}, \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi i} \tag{18}$$

ist, so bezeichnen wir p als kanonisch konjugierten Impuls zu q.

Aus den Orthogonalitätsbeziehungen folgt dann, daß auch die Ergänzungsamplitude zu $\varrho(x, y)$ gleich $e^{-\frac{xy}{\varepsilon}}$ ist. Wir erhalten deshalb den Satz:

Bei einem gegebenen Wert von q sind alle möglichen Werte von p *gleich wahrscheinlich*.

Postulat D: Zu jedem q gibt es einen konjugierten Impuls p.

Folgerungen: Die Funktion $\varrho(x, y)$ genügt den Differentialgleichungen

$$\left\{x + \varepsilon \frac{\partial}{\partial y}\right\} \varrho(x, y) = 0, \tag{19a}$$

$$\left\{-\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} - y\right\} \varrho(x, y) = 0. \tag{19b}$$

Sei nun für irgend eine Größe Q die Amplitude für $Q = x$ bei $q = y$ gleich $\varphi(x, y)$ und die Amplitude für $Q = x$ bei $p = y$ gleich $\Phi(x, y)$.

Dann ist also

$$\varphi(x, y) = \int \Phi(x, z) \varrho(z, y) \, dz, \tag{20}$$

was wir mit dem linearen Operator

$$T = \int dx \, . \, \Phi(y, x) \ldots \tag{21}$$

---

[1]) Diese im Falle eines stetig veränderlichen β mathematisch nicht sehr korrekte Schreibweise mag als abgekürzter Ausdruck einer hinlänglich bekannten mathematischen Verhaltungsweise angesehen werden.

auch in der Form

$$\varphi(x, y) = T \cdot \varrho(x, y) \tag{22}$$

schreiben können. Es folgt, daß $\varphi(x, y)$ den Funktionalgleichungen

$$\left\{-TxT^{-1} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\right\}\varphi(x, y) = 0, \tag{23a}$$

$$\left\{T\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}T^{-1} - y\right\}\varphi(x, y) = 0 \tag{23b}$$

genügt [1]).

Wir *definieren* nun eine symbolische Addition und Multiplikation der quantenmechanischen Größen. In bezug auf die fest gewählte Größe Q entspricht nämlich jeder anderen Größe q ein Operator $T\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}T^{-1}$, der in (23b) auftritt. **Die symbolische Addition und Multiplikation wird definiert durch die Addition und Multiplikation dieser Operatoren.**

In dem singulären Falle $Q = q$ wird $\varphi(x, y) = 0$ außer für $x = y$; man kann auch sagen, daß $\varphi(x, y)$ eine Funktion der Differenz $x - y$ allein sei, und man erkennt danach als den dem Falle $Q = q$ entsprechenden Grenzfall der Gleichungen (23):

$$\left\{\varepsilon\frac{\partial}{\partial x} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial y}\right\}\varphi(x, y) = 0, \tag{24a}$$

$$\{x - y\}\,\varphi(x, y) = 0. \tag{24b}$$

Es ist also der Größe Q selbst zufolge (24) der Operator x zugeordnet; und man sieht ferner, daß dem Impuls P zu Q der Operator $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ entspricht. Für unsere symbolische Addition und Multiplikation gilt danach, wenn wir wieder p, q statt P, Q schreiben, die Vertauschungsregel

$$[p, q] = pq - qp = \varepsilon = \frac{h}{2\pi i}. \tag{25}$$

Die linearen Operatoren, die durch endlich oder unendlich viele Multiplikationen und Additionen aus $\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}$ und x aufgebaut werden können, sind so allgemein, daß man überzeugt sein darf, daß jeder lineare Operator formal in diese Gestalt zu bringen ist. Das bedeutet nach unseren Feststellungen und Definitionen, daß jede mechanische Größe durch symbolische

[1]) Nach den Orthogonalitätsbeziehungen ist T^{-1} mit Hilfe der Ergänzungsamplitude $\Psi(x, y)$ darstellbar als $T^{-1} = \int dx \cdot \Psi^*(x, y) \ldots$

Multiplikationen und Additionen aus p und q aufgebaut werden kann. Gleichzeitig können die Funktionalgleichungen (23) in Differentialgleichungen (im allgemeinen von unendlich hoher Ordnung) umgewandelt werden.

Dies ist der Inhalt der neuen Theorie. Der Rest der Arbeit wird sich damit beschäftigen, durch eine mathematische Diskussion dieser Differentialgleichungen einerseits zu beweisen, daß unsere Postulate mathematisch widerspruchsfrei sind, und andererseits die bisherigen Darstellungen der Quantenmechanik als in unserer Theorie enthalten zu erweisen.

Es mag jedoch an dieser Stelle noch hervorgehoben werden, daß die Gleichung (19a) auch dann bestehen bleibt, wenn die physikalisch möglichen Werte von y nicht stetig, sondern diskret verschieden sind. Man kann, wenn man will, an Stelle der Differentialgleichung (19a) eine Differenzengleichung einführen; die weitere Entwicklung der Theorie wird dadurch in keiner Weise abgeändert, da eine solche Differenzengleichung stets als Differentialgleichung unendlich hoher Ordnung — also wiederum ein Spezialfall des später allgemein erörterten Gleichungstyps angesehen werden kann.

II. Teil.

§ 3. *Formale Vorbereitungen. Adjungierte Größen.* Wir betrachten eine Größe $F(P, Q)$, die aus den Größen P und Q durch symbolische Multiplikationen und Additionen aufgebaut ist. Wir ordnen ihr eine zweite, mit $F^\dagger(P, Q)$ bezeichnete Größe zu, die wir die adjungierte Größe zu $F(P, Q)$ nennen; sie entsteht, indem wir in $F(P, Q)$ erstens die Reihenfolge aller Multiplikationen umkehren und zweitens jede komplexe Zahl durch ihre konjugierte ersetzen.

Es mögen P, Q der Vertauschungsregel

$$[P, Q] = PQ - QP = \varepsilon = \frac{h}{2\pi i} \tag{1}$$

genügen. Dann kann man verschiedene Darstellungen für $F(P, Q)$ angeben (z. B. $F(P, Q) = PQ$ und $F(P, Q) = QP + \varepsilon$), und zu jeder besonderen Darstellung von $F(P, Q)$ gehört zunächst eine besondere adjungierte Größe $F^\dagger(P, Q)$; doch sind alle diese $F^\dagger(P, Q)$ auf Grund von (1) wieder einander gleich. Zum Beweis dieser Behauptung genügt offenbar die Bemerkung, daß die Gleichung (1) erhalten bleibt, wenn man auf beiden Seiten zu adjungierten Größen übergeht. Für spätere Anwendungen merken wir uns die Regel $(FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger$.

Die Größe $F(P, Q)$ ist **hermitisch** oder **reell**, wenn $F = F^\dagger$ ist. Wir nennen sie **orthogonal**, wenn $FF^\dagger = 1$. Die Größe $G = F^{\dagger-1}$ mit der Eigenschaft $FG^\dagger = F^\dagger G = 1$ nennen wir die **kontragrediente** Größe zu F und geben ihr wegen ihrer Wichtigkeit ein besonderes Zeichen:

$$F^{\dagger-1} = \check{F}. \tag{2}$$

Dem Übergang zur adjungierten Größe entspricht bei Matrizen der Übergang zur transponierten, komplex konjugierten Matrix; die hermitischen, die orthogonalen und die kontragredienten Größen entsprechen hermitischen bzw. im Sinne der Theorie der Hermiteschen Formen orthogonalen oder kontragredienten Matrizen.

Wir definieren nun endlich den Prozeß $\dagger$ für Differentialoperatoren $F\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$. Sei $F^\dagger(P, Q) = G(P, Q)$; dann definieren wir

$$F^\dagger\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right) = G\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right).$$

Es kann also die Bildung von $F^\dagger\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ aus $F\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ so beschrieben werden: Man lese alle Produkte rückwärts, gehe zu komplex konjugierten Zahlen über und ersetze $\frac{\partial}{\partial x}$ durch $-\frac{\partial}{\partial x}$. Von dem so gebildeten Differentialoperator $F^\dagger\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ sieht man, daß er die folgende Eigenschaft besitzt, die auch zu seiner Definition benutzt werden kann: Ist der adjungierte Operator zu F gleich $F^\dagger = M$, so wird

$$z(x)\,F.\,y(x) - y(x)\,M^*.\,z(x) = \frac{d}{dx}(\cdots); \tag{3}$$

darin geht M^* aus M durch Übergang zu komplex konjugierten Zahlen hervor.

Setzen wir nämlich F in die Form

$$F = \sum_n a_n(x)\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\right)^n, \tag{4}$$

so wird (3) erfüllt durch

$$M^* = \sum_n\left(-\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\right)^n a_n(x), \tag{5}$$

wie man aus der Hilfsformel[1])

$$f^{(n)}(x)\,g(x) + (-1)^{n+1} f(x)\,g^{(n)}(x) = \frac{d}{dx}(\cdots) \tag{6}$$

erkennt.

Während, wie wir gesehen haben, bei den Größen $F(P, Q)$ die Bildung $F^*(P, Q)$ nicht von der Darstellungsweise von F unabhängig, also keine eindeutig definierte Größe ist — nur der Prozeß $\dagger$ hat bei diesen Größen eine invariante Bedeutung —, kann man natürlich bei den Matrizen und bei den Differentialoperatoren auch den Prozeß $*$ allein in eindeutiger Weise ausführen; ebenso kann der andere Teil des Prozesses $\dagger$, die Transposition, für sich allein ausgeführt werden: Ist F entweder eine Matrix oder ein Differentialoperator, so schreiben wir

$$F^{\dagger *} = \tilde{F}. \tag{7}$$

Bei Differentialoperatoren ist der transponierte Operator $\tilde{F}$ dasselbe wie der adjungierte in der gewöhnlichen Bezeichnungsweise. Gewöhnlich definiert man nämlich[2]) den adjungierten Operator M zu F statt durch (3) durch

$$z\,F\,y - y\,M\,z = \frac{d}{dx}(\cdots); \tag{8}$$

dann ist die Selbstadjungiertheit von F notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die Differentialgleichung

$$F.\varphi - W.\varphi = 0 \tag{9}$$

erstens Eigenfunktionen φ_n mit der Orthogonalitätseigenschaft

$$\int \varphi_n \varphi_m\,dx = \delta_{n\,m} = \begin{cases} 1 \text{ für } n = m \\ 0 \text{ für } n \neq m \end{cases} \tag{10}$$

besitzt, und zweitens als Lagrangesche Gleichung eines Variationsproblems angesehen werden kann.

Die Selbstadjungiertheit in dem durch (3) definierten Sinne ist dagegen Bedingung dafür, daß $F.\varphi - W\varphi = 0$ erstens normierte Eigenfunktionen mit der Orthogonalitätseigenschaft

$$\int \varphi_n \varphi_m^*\,dx = \delta_{n\,m} \tag{11}$$

besitzt und zweitens als Bedingung für die Stationarität des über das Grundgebiet von x erstreckten Integrals einer hermitischen (statt quadra-

---

[1]) Es ist $fg' + f'g = (fg)'$,
$fg'' - f''g = (fg' - f'g)'$,
$fg''' + f'''g = (fg'' - f'g' + f''g)'$.

[2]) Vgl. Courant-Hilbert, 1. Kap., § 8.

tischen) Form von φ und den Ableitungen φ_x, φ_{xx}, ... aufgefaßt werden kann. Der Beweis dieser Behauptungen ist leicht zu erbringen.

Fordern wir nämlich, daß das Integral

$$J(\varphi, \varphi^*) = \int \sum_{kl=0}^{n} a_{kl}(x) \frac{d^k \varphi}{dx^k} \frac{d^l \varphi^*}{dx^l} dx \tag{12}$$

mit hermitischen Koeffizienten

$$a_{kl}(x) = a_{lk}^*(x) \tag{13}$$

stationär sein soll, und zwar gegenüber infinitesimalen Variationen, bei denen die als zueinander konjugiert angenommenen Funktionen φ und φ^* unabhängig voneinander variiert werden, so haben wir dafür zu sorgen, daß in

$$J(\varphi + \sigma\eta, \varphi^* + \varrho\zeta) = J(\varphi, \varphi^*) + \sigma\delta_1 J + \varrho\delta_2 J + \sigma\varrho \ldots \tag{14}$$

bei bis auf Randbedingungen willkürlichen Funktionen $\eta(x)$, $\zeta(x)$ die beiden Variationen $\delta_1 J$ und $\delta_2 J$ Null werden.

Nun ist

$$\delta_2 J = \int \sum_{kl} a_{kl}(x) \frac{d^k \varphi}{dx^k} \frac{d^l \zeta}{dx^l} dx, \tag{15}$$

und nach der Hilfsformel (3) erhält man bis auf Randwerte, die bei homogenen Randbedingungen verschwinden:

$$\delta_2 J = \int \left[\sum_{kl} (-1)^l \left(\frac{d}{dx}\right)^l a_{kl}(x) \frac{d^k \varphi}{dx^k} \right] \zeta \, dx, \tag{16}$$

so daß wegen der Willkürlichkeit von $\zeta(x)$ die Forderung $\delta_2 J = 0$ zu

$$\sum_{kl} (-1)^l \left(\frac{d}{dx}\right)^l a_{kl}(x) \left(\frac{d}{dx}\right)^k \cdot \varphi = L \cdot \varphi = 0 \tag{17}$$

führt. Aus $\delta_1 J = 0$ wird eine entsprechende Gleichung für φ^*, die jedoch gerade wegen $a_{kl} = a_{lk}^*$ mit dieser gleichbedeutend ist. Die Gleichung $L\varphi = 0$ ist nun aber in der Tat eine in unserem Sinne selbstadjungierte Gleichung:

$$y L z - z L^* y = \frac{d}{dx}(\cdots), \tag{18}$$

wie man leicht erkennt.

Diese Betrachtungen können sofort auf mehrere unabhängige Veränderliche x übertragen werden. Eine Verallgemeinerung unserer den Realitätsverhältnissen der nicht-relativistischen Mechanik angepaßten Definitionen ist jedoch erforderlich, wenn man die relativistische Mechanik behandeln will. Mit den Koordinaten $x_1, x_2, x_3, x_4 = x, y, z, ict$ ergänzen wir unsere frühere Definition der Operation $\dagger$ dadurch, daß jede

Tensorkomponente, die n-mal den Index 4 besitzt, mit $(-1)^n$ zu multiplizieren ist. (Anders ausgedrückt: der in der Definition von † vorgesehene Übergang zu konjugiert komplexen Zahlen soll nicht vorgenommen werden, soweit es sich um von Natur rein imaginäre Größen handelt.)

In dem so definierten Sinne ist dann auch die relativistische quantenmechanische Wellengleichung, wie sie von Klein, Frenkel, Schrödinger, Fock und Kudar aufgestellt wurde, selbstadjungiert, was hier als ein Beispiel zu unseren Betrachtungen erwähnt werden möge:

$$\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x_k}-\frac{e}{c}\Phi^k\right)\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x_1^k}-\frac{e}{c}\Phi_k\right)\varphi+m^2c^2\varphi=0. \tag{19}$$

Sie gehört zu einem hermitischen Variationsproblem der oben erläuterten Art, nämlich

$$\int Q(\varphi,\varphi^\dagger)\,dx \to \text{stationär} \tag{20}$$
$$(dx = dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4)$$

mit [1])

$$Q(\varphi,\varphi^\dagger)=\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial\varphi}{\partial x^k}\frac{\partial\varphi^\dagger}{\partial x_k}+\frac{e}{c}\frac{h}{2\pi i}\left(\varphi\frac{\partial\varphi^\dagger}{\partial x^k}-\frac{\partial\varphi}{\partial x^k}\varphi^\dagger\right)\Phi^k$$
$$+\left(\frac{e^2}{c^2}\Phi_k\Phi^k+m^2c^2\right)\varphi\,\varphi^\dagger. \tag{21}$$

Es liegt nahe, mit einer (reellen) Konstanten C statt dessen das Variationsproblem

$$\int\left\{\frac{C}{4}F_{kl}F^{kl}-Q(\varphi,\varphi^\dagger)\right\}dx \to \text{stationär} \tag{22}$$

mit

$$F_{kl}=\frac{\partial\Phi_l}{\partial x^k}-\frac{\partial\Phi_k}{\partial x^l} \tag{23}$$

zu betrachten, und dieses auch zur Bestimmung der Φ_k zu benutzen. Man erhält dann als Ergänzung der quantenmechanischen Wellengleichung die Maxwellschen Gleichungen

$$C\frac{\partial F^{kl}}{\partial x^l}=\frac{e}{c}\frac{h}{2\pi i}\left(\varphi\frac{\partial\varphi^\dagger}{\partial x_k}-\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\varphi^\dagger\right)+2\frac{e^2}{c^2}\Phi^k(\varphi\,\varphi^\dagger) \tag{24}$$

mit einem Viererstrom

$$\delta^k=\frac{1}{C}\left\{\frac{e}{c}\frac{h}{2\pi i}\left(\varphi\frac{\partial\varphi^\dagger}{\partial x_h}-\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\varphi^\dagger\right)+2\frac{e^2}{c^2}\Phi^k(\varphi\,\varphi^\dagger)\right\}. \tag{25}$$

[1]) Hierauf wurde auch in einer soeben erschienenen Arbeit von W. Gordon. ZS. f. Phys. 40, 134, 1926, hingewiesen.

Man kann nach Klein[1]) und Fock[2]) die obige Wellengleichung reell machen durch Einführung von

$$u = \varphi e^{\frac{x_0}{\varepsilon}}.$$

Es wird dann mit $\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_0} = 0$:

$$\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\frac{\partial}{\partial x_0}\Phi^k\right)\left(\frac{\partial}{\partial x^h} - \frac{e}{c}\frac{\partial}{\partial x_0}\Phi_k\right) + m^2 c^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2}\right\} u = 0. \quad (26)$$

Die Maxwellschen Gleichungen verwandeln sich durch Einführung von u in:

$$C\varepsilon^{-2}\frac{\partial F^{kl}}{\partial x^l} = \frac{e}{c}\left(\frac{\partial u}{\partial x_0}\frac{\partial u^\dagger}{\partial x_k} + \frac{\partial u^\dagger}{\partial x_0}\frac{\partial u}{\partial x_h}\right) - \frac{e^2}{c^2}\Phi^k\frac{\partial u}{\partial x_0}\frac{\partial u^\dagger}{\partial x_0}. \quad (27)$$

Es scheint nun naheliegend, anzunehmen, daß die Funktion u (im Gegensatz zu φ) natürlicherweise mit der Realitätsbedingung $u = u^\dagger$ anzunehmen ist; so daß man

$$\frac{C\varepsilon^{-2}}{2}\frac{\partial F^{kl}}{\partial x^l} = \frac{e}{c}\frac{\partial u}{\partial x_0}\left(\frac{\partial u}{\partial x_h} - \frac{e}{c}\Phi^k\frac{\partial u}{\partial x_0}\right) \quad (28)$$

erhält. Nach diesen Zwischenbemerkungen nehmen wir unser Thema wieder auf.

§ 4. *Allgemeines über die Differentialgleichungen der Amplituden.* Zum Beweise der mathematischen Widerspruchslosigkeit unserer Postulate wollen wir die Theorie — unabhängig von den Betrachtungen in § 2 — erneut begründen, und zwar auf die Differentialgleichungen, die dort als Endergebnis erschienen.

Es seien also α, β kanonische Veränderliche mit der Eigenschaft $[\alpha, \beta] = \alpha\beta - \beta\alpha = \varepsilon = \frac{h}{2\pi i}$ und

$$\alpha = f(p, q) = TpT^{-1}, \quad \beta = g(p, q) = TqT^{-1}, \quad T = T(p, q) \quad (1)$$

eine kanonische Transformation. Wir betrachten die Gleichungen

$$\left\{f\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right) + \varepsilon\frac{\partial}{\partial \beta}\right\}\varphi(q, \beta) = 0, \quad (2a)$$

$$\left\{g\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right) - \beta\right\}\varphi(q, \beta) = 0; \quad (2b)$$

$$\left\{f^\dagger\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right) + \varepsilon\frac{\partial}{\partial \beta}\right\}\psi(q, \beta) = 0, \quad (3a)$$

$$\left\{g^\dagger\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right) - \beta\right\}\psi(q, \beta) = 0. \quad (3b)$$

---

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.
[2]) V. Fock, ebenda **39**, 226, 1926.

Aus (2b), (3b) folgt in bekannter Weise die Orthogonalitätseigenschaft

$$\int \varphi(q, \beta') \psi^*(q, \beta'') dq = \delta_{\beta' \beta''}. \tag{4}$$

Man kann nun zwar bekanntlich im allgemeinen einer Funktion von zwei Veränderlichen nicht zwei partielle Differentialgleichungen gleichzeitig auferlegen. Wir werden aber in § 5 beweisen: Die — bereits gemachte — Voraussetzung, daß die α, β mit den p, q durch eine kanonische Transformation (1) zusammenhängen, ist notwendige und hinreichende Bedingung für die Lösbarkeit von (2) [und von (3)].

Nehmen wir in (2b) für β die Energie W, für g die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ eines Systems, so erhalten wir gerade die Schrödingersche Schwingungsgleichung[1]), die der klassischen Hamilton-Jacobi-Gleichung entspricht. Zu (2b) tritt (2a) als zweite Gleichung. In dieser Gleichung haben wir unter f die Zeit t (als Funktion der p, q) zu verstehen.

Bekanntlich hat de Broglie bemerkt, daß die Gruppengeschwindigkeit der Phasenwellen eines freien Teilchens gerade gleich der Korpuskulargeschwindigkeit ist. Herr Flamm[2]) hat gezeigt, daß diese Bemerkung sehr verallgemeinert werden kann. Man erhält aus der quantentheoretischen Wirkungsfunktion $S = \varepsilon \ln \varphi$ die Bewegung einer engen Wellengruppe durch

$$\frac{\partial S}{\partial W} = -t, \tag{5}$$

was formal genau der klassischen Punktmechanik entspricht. Schreibt man diese Gleichung für φ statt S, so kommt

$$\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial W} + t\varphi = 0, \tag{6}$$

was mit (2a) äußerlich identisch ist[3]).

Die statistische Deutung der Schrödingerschen Funktion in Verbindung mit dem früher festgestellten Symmetriegesetz der Wahrschein-

---

[1]) Entsprechend der neuerdings von Schrödinger eingeführten Bezeichnungsweise wollen wir diese Gleichung als Schwingungsgleichung von der eigentlichen Wellengleichung (mit eliminiertem W) unterscheiden.

[2]) L. Flamm, Phys. ZS. **27**, 600, 1926.

[3]) Jedoch ist die Schrödinger-Flammsche quasiklassische Deutung dieser Beziehung mit der Formulierung (2a) natürlich nicht verträglich.

lichkeiten liefert auch eine physikalische Begründung der Randbedingung, durch welche Schrödinger die Eigenwerte festlegt. Betrachten wir nämlich die zu einem „ungequantelten" Energiewert gehörige Schrödingerfunktion, die im Unendlichen des q-Raumes unendlich wird, so sehen wir: Die relative Wahrscheinlichkeit für gewisse endliche q-Werte ist bei ungequantelter Energie unendlich klein (gegenüber der Wahrscheinlichkeit, daß die q unendlich sind). Folglich ist nach dem Symmetriegesetz umgekehrt, wenn die q unendliche Werte haben, die Wahrscheinlichkeit einer ungequantelten Energie gleich Null.

Die Schrödingersche Wellengleichung mit eliminiertem Energieparameter erhalten wir gleichfalls als Spezialfall unserer Gleichungen (2) und zwar diesmal insbesondere (2a), indem wir für β die Zeit t, für g die als Funktion der p, q dargestellte Zeit $t\,(p, q)$ und entsprechend für f die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ wählen.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Gleichungen (2a), (3a), allgemein eine „Kontinuitätsgleichung" nach sich ziehen, wie sie für spezielle Fälle von Born, Schrödinger und Madelung angegeben wurde. Es ist nämlich

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta}(\varphi \cdot \psi^*) = \varphi f^{\dagger *} \psi^* - \psi^* f^{\dagger} \varphi = \frac{\partial}{\partial q}(\cdots) \tag{7}$$

ein vollständiger Differentialquotient nach q. Ferner gilt eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \beta}(\varphi f \psi^* + \psi^* f^{\dagger *} \varphi) = \frac{\partial}{\partial q}(\cdots), \tag{8}$$

falls die Operatoren f und $\tilde{f}$ vertauschbar sind.

Wir wollen endlich den singulären Fall ins Auge fassen, daß in (2) die Funktion g von q allein abhängt: $g = g(q)$. Dann heißt (2b):

$$\varphi(q, \beta) = 0, \quad \text{außer für } \beta = g(q).$$

Entsprechend der physikalischen Bedeutung der Funktion φ heißt das: Es sei $g(q)$ eine allein aus q durch symbolische Additionen und Multiplikationen gebildete mechanische Größe. Dann ist der Zahlwert von $g(q)$ aus dem Zahlwert von q auf dieselbe Weise durch *gewöhnliche* Additionen und Multiplikationen abzuleiten.

Dieser Satz gibt die Rechtfertigung für einen der Hauptpunkte in der Methode der q-Zahlen. Bei der Integration eines mechanischen Problems nach der Methode der q-Zahlen werden z. B. (soweit es möglich

ist) Wirkungs- und Winkelvariable J_k, w_k eingeführt, und es werden als beobachtbare Größen lediglich Funktionen der J_k allein angesehen (z. B. Energieen; Übergangswahrscheinlichkeiten). Ist eine solche Größe $f(J)$ als Funktion der q-Zahlen J bestimmt worden, so geht man zu den meßbaren Größen über, indem man die J durch gewöhnliche c-Zahlen ersetzt. Ähnliche Regeln müssen angewandt werden in der relativistischen Mechanik, wo die Gleichung $\sum_{k=1}^{4} p_k^2 + m^2 c^2 = 0$ zunächst in einem scheinbaren Widerspruch mit den Vertauschungsregeln steht, der jedoch nach Dirac[1]) formal in ähnlicher Weise behoben werden kann, wie aus der q-Zahlenfunktion $f(J)$ eine c-Zahlfunktion zu gewinnen ist. Auch ist in der q-Zahl-Behandlung des Comptoneffekts nach Dirac (a. a. O.) ein ähnliches Verfahren durchzuführen. Der obige allgemeine Satz liefert eine physikalische Rechtfertigung dieser formalen Regeln.

§ 5. *Mathematische Theorie der Amplitudengleichungen.* Wir wenden uns nun zur mathematischen Untersuchung der Amplitudengleichungen (2). Wir werden dabei teilweise Überlegungen wiederholen, die wir von einem anderen Standpunkt aus schon in § 2 angestellt haben.

Wir wollen an den Gleichungen (2) eine neue Transformation

$$p = p(P, Q), \quad q = q(P, Q) \tag{9}$$

ausführen, welche durch

$$p = S P S^{-1}, \quad q = S Q S^{-1}; \quad S = S(P, Q) \tag{10}$$

darstellbar sein möge. Durch (9) möge

$$f(p, q) = F(P, Q), \quad g(p, q) = G(P, Q) \tag{11}$$

werden, und wir betrachten die Gleichungen

$$\left\{F\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta}\right\} \Phi(Q, \beta) = 0, \tag{12a}$$

$$\left\{G\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) - \beta \right\} \Phi(Q, \beta) = 0. \tag{12b}$$

Man sieht, daß die Funktion

$$S\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) \cdot \varphi(Q, \beta) = \Phi(Q, \beta) \tag{13}$$

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc.

diesen Gleichungen genügt. Denn es ist nach (2), (10) mit $S = S\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right)$:

$$0 = S \cdot \left\{ f\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta} \right\} S^{-1} \cdot S\,\varphi\,(Q, \beta)$$

$$= \left\{ F\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta} \right\} S\,\varphi, \tag{14a}$$

$$0 = S \cdot \left\{ g\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) - \beta \right\} S^{-1} \cdot S\,\varphi\,(Q, \beta)$$

$$= \left\{ G\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) - \beta \right\} S\,\varphi. \tag{14b}$$

Wir können dieses Ergebnis insbesondere anwenden für den Fall, daß

$$f(p, q) = -q, \quad g(p, q) = p \tag{15}$$

ist. Die Gleichungen (2) lauten dann

$$\left\{ q - \varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta} \right\} \varphi = \left\{ \varepsilon \frac{\partial}{\partial q} - \beta \right\} \varphi = 0 \tag{16}$$

und haben die Lösung

$$\varphi = e^{\frac{q\beta}{\varepsilon}}; \tag{17}$$

da man nun durch geeignete Wahl von S wieder zu beliebigen F, G übergehen kann, so ist bewiesen, daß die Gleichungen (12) bzw. die Gleichungen (2) unter der Voraussetzung (1) wirklich lösbar sind.

Ein bekanntes Verfahren zur mathematischen Diskussion linearer Differentialgleichungen besteht darin, daß man die Lösung $\varphi(y)$ von

$$L\left(\frac{\partial}{\partial y}, y\right) \cdot \varphi = 0 \tag{18}$$

ansetzt in der Form

$$\varphi(y) = \int \Phi(z)\, e^{yz}\, dz, \tag{19}$$

und nach dieser Laplaceschen Transformation aus (18) eine Differentialgleichung für Φ gewinnt. Wir werden dies Verfahren in einer verallgemeinerten Weise anwenden auf die Gleichungen (2) und dabei zu einem Ergebnis kommen, das sehr kennzeichnend für die merkwürdige mathematische Natur dieser Gleichungen scheint. Statt der Funktion e^{yz} im Integrale (19) werden wir nämlich eine allgemeinere Funktion $\chi(x, y)$ von zwei Variabeln benutzen; und wir werden sehen: Wenn χ zwei Gleichungen derselben allgemeinen Form wie die Gleichungen (2) für φ befriedigt, so sind auch die transformierten Gleichungen für Φ wieder von derselben Art. Diese mathematische Tatsache wird uns dann sofort erkennen lassen, daß die Lösungen

der Gleichungen (2) wirklich genau die von unseren physikalischen Postulaten geforderten Eigenschaften besitzen.

Wir wollen also die Lösung $\varphi(q) = \varphi(q, \beta)$ von (2) darstellen in der Form

$$\varphi(q) = \int \Phi(Q)\, \chi(Q, q)\, dQ. \tag{20}$$

Unser mathematischer Satz lautet: Wenn $\chi^*(Q, q)$ den Differentialgleichungen

$$\left\{ p^\dagger\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial q} \right\} \chi^*(Q, q) = 0, \tag{21a}$$

$$\left\{ q^\dagger\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial Q}, Q\right) - q \right\} \chi^*(Q, q) = 0 \tag{21b}$$

genügt (die genau von der Form (2) mit $p^\dagger$, $p^\dagger$ statt f, g sind) so ergeben sich aus (2) als transformierte Gleichungen für $\Phi(Q) = \Phi(Q, \beta)$ gerade die Gleichungen (12). Dabei sind nur noch einige Voraussetzungen über das Verhalten der Funktionen an den Endpunkten der Wertekurve von Q zu machen.

Es scheint übersichtlicher, zum Beweise etwas andere Bezeichnungen einzuführen, nämlich x statt Q und y statt q zu schreiben. Wir bemerken zunächst, daß aus (21) allgemein

$$y^m\left(-\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \chi^*(x, y) = p^{\dagger n}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) q^{\dagger m}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \chi^*(x, y) \tag{22}$$

folgt. Für die weitere Überlegung denken wir uns $p^{\dagger n}\, q^{\dagger m}$ in die Form

$$p^{\dagger n}\, q^{\dagger m} = \sum_s u_s^*(x) \cdot \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\right)^s \tag{23}$$

gesetzt. Vermöge der Hilfsformel (6) aus § 3 ersieht man dann, daß

$$\Phi(x)\, y^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\delta y}\right)^n \chi(x, y) = \chi(x, y) \sum_s \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\right)^s u_s(x) \cdot \Phi(x) + \frac{\partial}{\partial x}(\cdots) \tag{24}$$

ist. Nun ist aber offenbar

$$\sum_s \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\right)^s u_s(x) = q^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) p^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right), \tag{25}$$

also

$$\Phi(x)\, y^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \chi(x, y) = \chi(x, y)\, q^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) p^n\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Phi(x) + \frac{\partial}{\partial x}(\cdots), \tag{26}$$

und diese Gleichung lehrt unmittelbar: Wenn $\int \frac{\partial}{\partial x}(\cdots)\, dx$ verschwindet, so geht in der Tat (2) durch den Ansatz (20) in (12) über.

Der Beweis, daß, wenn χ den Gleichungen (21) genügt, durch die Transformation (20) die Gleichungen (2) in (12), oder genauer: (2a) in (12a) und (2b) in (12b) überführt werden, ist geführt worden, ohne daß die in (10) ausgedrückte Voraussetzung, (9) sei kanonisch, benutzt wurde. Wir werden jetzt einen Operator S konstruieren, der die Gleichungen (10) erfüllt, und zwar wiederum, ohne die Existenz eines solchen Operators von vornherein vorauszusetzen. Es wird deshalb durch unsere Konstruktion zugleich bewiesen werden, daß die Gleichungen (21) sich widersprechen müssen, wenn (9) nicht kanonisch ist. Damit haben wir dann auch den versprochenen Beweis geliefert, daß (1) notwendige Bedingung für die Lösbarkeit von (2) ist.

Wir nehmen an, (20) habe eine Umkehrung

$$\Phi(x) = \int \varphi(z)\, \zeta(z, x)\, dz. \tag{27}$$

Diese Annahme bedeutet nicht mehr als die Ausschließung singulärer Ausnahmen. Die Gleichung (20) ist mit dem Operatorsymbol

$$V = \int dx\, \chi(x, y) \ldots \tag{28}$$

zu schreiben als

$$\varphi(x) = V.\Phi(x); \tag{29}$$

die umgekehrte Gleichung $\Phi(x) = V^{-1}\varphi(x)$ muß mit (27) gleichbedeutend, also

$$V^{-1} = \int dz\, .\, \zeta(z, x) \ldots \tag{30}$$

sein.

Nun ist nach (20), (24), (27):

$$y^m \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \varphi(y)$$

$$= \int dx\, \chi(x, y)\, q^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) p^n\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \int dz\, \zeta(z, x)\, \varphi(z), \tag{31}$$

oder in der Schreibweise (28), (29), (30):

$$\left\{y^m \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}\right)^n - V q^m\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}, y\right) p^n\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}, y\right) V^{-1}\right\} \varphi(y) = 0. \tag{32}$$

Da diese Gleichung jedoch für willkürliches $\varphi(y)$ gültig ist, so kann man daraus schließen auf die Operatorgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} y &= V q\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}, y\right) V^{-1}, \\ \varepsilon \frac{\partial}{\partial y} &= V p\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial y}, y\right) V^{-1}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

aus denen man den gesuchten Operator S als

$$S = V^{-1} \tag{34}$$

entnimmt.

Wir wollen nun ein festes Paar α, β kanonischer Größen wählen. Jeder Größe $T = T(\alpha, \beta)$ kann dann ein Operator

$$T = T\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \tag{35}$$

zugeordnet werden, den wir als Operator der Größe T in bezug auf α, β bezeichnen. Wir nennen ferner, wenn (1) gilt, die Lösung $\varphi(x, \beta)$ von (2) die Amplitude von T in bezug auf α, β.

Entsprechend ist dann die Lösung $\psi(x, \beta)$ von (3) die Amplitude der kontragredienten Größe $\check{T}$ zu T in bezug auf α, β.

Die obigen Feststellungen zeigen dann: Der Operator

$$\int d x \,.\, \psi^*(x, y) \ldots \tag{36}$$

ist gleich T^{-1} [vgl. dazu die mit Gleichung (34) abgeschlossenen Überlegungen, die Entsprechendes für S beweisen]:

$$T^{-1}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \int d x \,.\, \psi^*(x, y) \ldots \tag{37}$$

Aus (4) ersieht man jetzt: Ist

$$L = \int d x \,.\, \varphi(y, x) \ldots, \tag{38}$$

so wird

$$T^{-1} L = \int d x \,.\, \psi^*(x, y) \int d z \,.\, \varphi(x, z) \cdots = 1, \tag{39}$$

also [1])

$$T\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \int d x \,.\, \varphi(y, x) \ldots \tag{40}$$

Die Gleichungen (37), (40) zeigen, daß die Amplituden in der Tat die vom Postulat B in § 2 verlangte Eigenschaft besitzen.

Entsprechend (37), (40) erhält man für die kontragrediente Größe $\check{T}$:

$$\check{T}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \int d x \,.\, \psi(y, x) \ldots, \tag{41}$$

$$\check{T}^{-1}\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \int d x \,.\, \varphi^*(x, y) \ldots \tag{42}$$

---

[1]) Da man, wie wir später sehen werden, für eine sehr allgemeine Klasse von Fällen die Lösungen von (2) explizit angeben kann, so sind in (37), (40) eine große Fülle von Integralumkehrformeln enthalten, die zum Teil auch vom rein mathematischen Standpunkt bemerkenswert sein dürften.

Nach Born und Wiener[1]) bezeichnen wir die Funktionen φ, ψ^*, ψ, φ^* auch als erzeugende Funktionen der Operatoren T, T^{-1}, $\breve{T}$, $\breve{T}^{-1}$.

Aus (37), (40) ersieht man ferner, daß der auf Funktionen $\xi(x)$ von x wirkende Operator

$$T\,T^{-1} = \int\int dy\,dx\,\varphi(z, y)\,\psi^*(x, y)\,\ldots \tag{43}$$

gleich dem Einheitsoperator ist, so daß also

$$\int dy\,.\,\varphi(z, y)\,\psi^*(x, y) = \delta_{xz}, \tag{44}$$

so daß zur Orthogonalitätsrelation (4) noch die zweite (45) hinzutritt.

Ist $\varphi(x, y)$ die Amplitude von T in bezug auf α, β, und $\Phi(x, y)$ die Amplitude von $T\,S$ in bezug auf α, β und $S\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ der Operator S in bezug auf α, β, also gemäß (40)

$$S\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \int dx\,.\,\bar{\varphi}(y, x)\,\ldots, \tag{46}$$

worin $\bar{\varphi}(x, y)$ die Amplitude von S in bezug auf α, β ist, so gilt nach (13) das Multiplikationsgesetz

$$\Phi(x, y) = \int \bar{\varphi}(x, z)\,\varphi(z, y)\,dz. \tag{47}$$

Wir haben hier die in § 2 durch Postulat C bzw. Gleichung (14) verlangte Eigenschaft der Amplituden bestätigt.

Sind $M_1(x, y)$, $M_2(x, y)$ zwei Matrizen, so pflegt man als Produkt $M_1\,M_2$ die Matrix

$$\int M_1(x, z)\,M_2(z, y)\,dz \tag{48}$$

zu bezeichnen. Nach den oben eingeführten Bezeichnungsweisen ist es jedoch zweckmäßiger, dieses Produkt (48) gerade mit $M_2\,M_1$, also mit $M_1\,M_2$ die Matrix

$$M_1\,M_2(x, y) = \int M_1(z, y)\,M_2(x, z)\,dz \tag{49}$$

zu bezeichnen. Diesen Gebrauch wollen wir im folgenden festhalten. Nach unserer Definition (49) heißt (47), daß bei der Multiplikation zweier Größen sich ihre auf feste α, β bezogenen Amplituden in gleicher Weise nach dem Multiplikationsgesetz der Matrizen multiplizieren. Wir wollen deshalb $\varphi(x, y)$ auch als die Matrix erster Stufe von T in bezug auf α, β bezeichnen.

Nach unseren Ergebnissen ist die kinematische Beziehung zwischen zwei Größen q und β erst dann im Sinne von § 2 vollständig bestimmt,

[1]) M. Born und N. Wiener, ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926.

wenn auch die zugehörigen Impulse p und α genau definiert sind. Nun ist durch Angabe von β allein der Impuls α nur bis auf eine additive Funktion von β festgelegt: mit α erfüllt auch $\alpha' = \alpha + b(\beta)$ die Vertauschungsregel $[\alpha', \beta] = [\alpha, \beta] = \varepsilon$, und es ist deshalb durch Angabe von q und β allein die Amplitude $\varphi(x, y)$ für $q = x$ bei $\beta = y$ nicht eindeutig festgelegt. Es besteht jedoch die fundamentale Tatsache, daß trotzdem die Wahrscheinlichkeit

$$\varphi(x, y)\, \psi^*(x, y) \tag{50}$$

selbst invariant gegenüber den möglichen Änderungen von p und α ist. Wird nämlich statt des Impulses p ein anderer Impuls $p + b(q)$ gewählt, so ändert sich $\varphi(x, y)$ unter Einwirkung eines Operators T' der Form $T' = T'(x)$ $\left(\text{der also } \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \text{ nicht enthält}\right)$; und $\psi^*(x, y)$ ändert sich unter Einwirkung von T'^{-1}. Ganz ebenso läßt auch der Übergang von α zu $\alpha + b(\beta)$ die Wahrscheinlichkeit (50) invariant.

Die Gleichungen (2) sind sofort zu lösen, wenn die Transformationsgröße T in (1) bekannt ist. Und zwar erhält man in diesem Falle nach unseren Formeln

$$\varphi(q, \beta) = \int e^{-\frac{sq}{\varepsilon}}\, T\left(-s, \varepsilon \frac{\partial}{\partial s}\right) e^{\frac{s\beta}{\varepsilon}}\, .ds \tag{51}$$

oder, wenn $T(p, q)$ in der Form

$$T(p, q) = \sum_n u_n(p)\, v_n(q) \tag{52}$$

gegeben war:

$$\varphi(q, \beta) = \int e^{-\frac{sq}{\varepsilon}}\, T(-s, \beta)\, e^{\frac{s\beta}{\varepsilon}}\, .ds. \tag{53}$$

Statt dessen kann die Transformation $\alpha, \beta \to p, q$ auch in der Form

$$\left.\begin{aligned} S(p, \beta) &= \sum_n f_n(p)\, g_n(\beta) = p\beta - S^*(p, \beta), \\ \alpha &= \frac{\partial S}{\partial \beta}, \quad q = \frac{\partial S}{\partial p} \end{aligned}\right| \tag{54}$$

gegeben sein. Nach früher mitgeteilten Formeln [1]) wird dann

$$\begin{aligned} \varphi(q, \beta) &= \int e^{-\frac{sq}{\varepsilon}}\, e^{-\frac{1}{\varepsilon}\{S(-s, \beta) + s\beta\}}\, e^{\frac{s\beta}{\varepsilon}}\, ds \\ &= \int e^{-\frac{1}{\varepsilon}\{sq + S(-s, \beta)\}}\, ds. \end{aligned} \tag{55}$$

Einige spezielle Fälle erlauben eine unmittelbare Integration. Es sei z. B. mit reellen a_{kl}:

$$p = a_{11} P + a_{12} Q, \quad q = a_{21} P + a_{22} Q; \tag{56}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **38**, 513, 1926.

das ist kanonisch, wenn

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 1. \tag{57}$$

Dazu gehören die Differentialgleichungen

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \chi(x, y) = \left(- a_{11} \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} + a_{12} x \right) \chi(x, y), \tag{58a}$$

$$y \chi(x, y) = \left(- a_{21} \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} + a_{22} x \right) \chi(x, y), \tag{58b}$$

die für $a_{21} \neq 0$ die Lösung

$$\chi(x, y) = e^{\frac{1}{2 \varepsilon a_{21}} (a_{22} x^2 - 2 x y + a_{11} y^2)} \tag{59}$$

besitzen. Ein anderer sehr einfacher Fall ist

$$p = \frac{1}{P}, \quad q = - P^2 Q. \tag{60}$$

Man erhält (17) in der Form

$$- \varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \chi^*(x, y) = - \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right)^{-1} \chi^*(x, y), \tag{61a}$$

$$y \chi^*(x, y) = - x \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \chi^*(x, y) \tag{61b}$$

oder

$$- \varepsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \chi(x, y) = \chi(x, y), \tag{62a}$$

$$y \chi(x, y) = - x \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \chi(x, y). \tag{62b}$$

Man sieht danach, daß die Ableitung $\frac{\partial}{\partial x} \chi(x, y)$ eine Funktion $F(xy)$ des Produktes xy sein und der Gleichung

$$F''(t) . t + F'(t) + \frac{1}{\varepsilon^2} F(t) = 0 \tag{63}$$

genügen muß. Man kann danach in der Tat leicht ein $\chi(x; y)$ bilden, das den vorgeschriebenen Gleichungen genügt.

§ 6. *Konstruktion der Matrizen zweiter Stufe.* Wir definieren weiter die Matrix zweiter Stufe einer Größe S in bezug auf die fünf Größen $\alpha', \beta'; T; \alpha, \beta$. Sei $S\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ der Operator der Größe S in bezug auf α', β' und $\varphi(x, y)$, $\psi(x, y)$ die Amplituden von T, $\breve{T}$ in bezug auf α, β, dann bezeichnen wir nach dem Vorbild der von

Schrödinger, Pauli und Eckart angegebenen Zuordnung von Matrizen zu Operatoren als Matrix S die Funktion

$$S(y, z) = \int \varphi(x, y)\, S\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \psi^*(x, z)\, dx. \tag{1}$$

Mit Hilfe der Amplitude $s(x, y)$ von S in bezug auf α', β' kann man dafür auch schreiben

$$S(y, z) = \iint dx\, d\xi\, \varphi(x, y)\, s(x, \xi)\, \psi^*(\xi, z); \tag{2}$$

man erkennt, daß die Zuordnung von $S(y, z)$ zu $s(x, y)$ nichts anderes als die von Lanczos[1]) angegebene Zuordnung von Funktionen $s(x, y)$ zweier Veränderlicher und Matrizen $S(y, z)$ ist. Man kann ferner, da ja die Matrix erster Stufe $\psi^*(x, y)$ die Reziproke der Matrix $\varphi(x, y)$ ist, die Gleichung (2) als Matrizengleichung in der Form

$$S = \tilde{\varphi}^{-1} s \tilde{\varphi} \tag{3}$$

schreiben. Durch die reziproke Transformation

$$s = \tilde{\varphi} S \tilde{\varphi}^{-1} \tag{4}$$

kehrt man von S zu s zurück; es entspricht dies bei Lanczos dem Übergang von einer Matrix zur zugeordneten Funktion von zwei Veränderlichen.

Als Folgerung ergibt sich aus (3), daß die auf feste α', β'; T; α, β bezogenen Matrizen zweiter Stufe sich in ihren Additionen und Multiplikationen isomorph zur symbolischen Addition und Multiplikation der mechanischen Größen verhalten.

Man sieht ferner aus (3), daß in Wirklichkeit kein eigentlicher Unterschied zwischen Matrizen erster und zweiter Ordnung besteht. Trotzdem scheint ihre Unterscheidung deshalb zweckmäßig, weil die Größe (3) als Matrix erster Stufe, d. h. als Amplitude einer Zustandswahrscheinlichkeit betrachtet, eine wenig interessante Bildung ist, während sie in anderer Hinsicht eine einfache physikalische Bedeutung besitzt (vgl. § 7).

In der Schrödingerschen Theorie werden die Heisenbergschen Matrizen abgeleitet als Matrizen zweiter Stufe, die sich auf Größen α', β'; T; α, β gemäß

$$(\alpha', \beta'; T; \alpha, \beta) = (p, q; \tau; W, t) \tag{5}$$

beziehen, wo p, q Impuls und Koordinate im gewöhnlichen Sinne, W die Energie, t die Zeit und τ die Transformationsgröße derjenigen kanonischen Transformation ist, welche p, q in W, t überführt.

[1]) K. Lanczos, ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926.

Anders als in der Schrödingerschen Theorie, aber ebenso als Sonderfall in unserer allgemeinen Konstruktion enthalten, ist die Born-Wienersche Matrizenkonstruktion, die hier etwas näher betrachtet werden möge.

In der Born-Wienerschen Theorie werden alle Operatoren auf W, t bezogen. Halten wir in der Schreibweise fest an der Voraussetzung eines kontinuierlichen Wertebereichs der Energie W, und betrachten wir eine Größe A, die — klassisch gesprochen — als Fourierintegral der Zeit t darzustellen ist, so können wir ihren Operator in bezug auf W, t in die Form

$$A = A\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial t}, t\right) = \int dt \,.\, a(s, t) \ldots \tag{6}$$

mit einer erzeugenden Funktion $a(s, t)$ setzen, die ihrerseits von der Gestalt

$$a(s, t) = \iint b(\sigma, \varrho)\, e^{\frac{W_\sigma s - W_\varrho t}{\varepsilon}}\, d\sigma\, d\varrho \tag{7}$$

ist; darin ist die Energie W_σ eine Funktion der „Quantenzahl" σ. Aus dem Operator A bildet man die Matrix $A(V, W)$ zweiter Stufe nach dem Schema

$$A(V, W) = \int e^{-\frac{Vt}{\varepsilon}} A\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial t}, t\right) e^{\frac{Wt}{\varepsilon}}\, dt. \tag{8}$$

Das ist in der Tat ein Spezialfall unserer obigen allgemeinen Matrizenkonstruktion. Wir sehen: Sei R die Matrix mit der erzeugenden Funktion $e^{\frac{Wt}{\varepsilon}}$ und mit der Eigenschaft

$$W = R^{-1} t R,\ t = -R^{-1} W R,$$

dann können wir die Theorie von Born und Wiener — ebenso wie wir die Schrödingersche Theorie durch (6) kennzeichneten — bezeichnen durch

$$(\alpha', \beta';\ T;\ \alpha, \beta) = (W, t;\ R;\ W, t).$$

Nach Born und Wiener soll nun die Funktion in (7) nichts anderes als die Heisenbergsche Matrix von A sein, wodurch dann gewährleistet wird, daß auch die Matrix $A(V, W)$ [bei etwas anderer Normierung als in (54)] mit der Heisenbergschen Matrix übereinstimmt. Wir werden sehen, wie sich diese Tatsache zwangläufig aus unseren allgemeinen Prinzipien ergibt.

Die erzeugende Funktion $a(s, t)$ des Operators A muß die Amplitude von A in bezug auf W, t sein. Wir wollen prüfen, ob sie wirklich in

entsprechender Weise unseren Differentialgleichungen (2) genügt. Zur Aufstellung der Gleichungen (2) für den jetzt betrachteten Fall setzen wir gemäß unseren früheren Formeln

$$W = A\,\varkappa\,A^{-1} = f(\varkappa, \mu),$$
$$t = A\,\mu\,A^{-1} = g(\varkappa, \mu). \tag{9}$$

Wir können danach die Funktionen f, g definieren durch

$$A\,W\,A^{-1} = f(W, t), \tag{10}$$
$$A\,t\,A^{-1} = g(W, t) \tag{11}$$

und erhalten die Gleichungen (2) für unseren Fall in der Form

$$\left.\begin{aligned} (a)\ &\left\{f\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial s}, s\right) + \varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\right\} a(s,t) = 0, \\ (b)\ &\left\{g\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial s}, s\right) - t\right\} a(s,t) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Lösung ist nach (53):

$$a(s,t) = \int e^{-\frac{xs}{\varepsilon}} A(-x,t)\, e^{\frac{xt}{\varepsilon}}\, dx; \tag{13}$$

dabei ist die Funktion $A(-x,t)$ von zwei Zahlvariablen x, t so definiert, daß in $A(W,t)$ als Funktion der q-Zahlen W, t, nachdem es in die Form

$$A(W,t) = \sum_n a_n(W)\, b_n(t) \tag{14}$$

gesetzt ist, die q-Zahlen W, t durch c-Zahlen $-x, t$ ersetzt werden.

Nach unserer obigen Voraussetzung kann die Größe $A(W,t)$ mit Hilfe kanonischer Größen J, w in die Form

$$A(W,t) = \int b_\tau(J)\, e^{2\pi i w\tau}\, d\tau \tag{15}$$

gesetzt werden, wobei

$$W = H(J), \quad w = \frac{\partial H}{\partial J}\,t \tag{16}$$

ist. Nach Pauli[1]) kann man dann A umschreiben in

$$A(W,t) = \int b_\tau(J)\, e^{2\pi i \frac{H(J) - H(J - \tau h)}{h}\, t}, \tag{17}$$

worin die Bezeichnung

$$e^{\mu_1 \cdot \mu_2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_1^n\, \mu_2^n}{n!} \tag{18}$$

[1]) Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 376, 1926.

gebraucht ist. Also erhalten wir, wenn wir wieder W_σ für die Energie als Funktion der Quantenzahl σ schreiben:

$$A(s,t) = \int\int b_\tau(\sigma)\, e^{-\frac{W_\sigma s - W_{\sigma-\tau} t}{\hbar}}\, d\tau\, d\sigma. \tag{19}$$

Nun wird in der Theorie der q-Zahlen gezeigt, daß $b_\tau(\sigma)$ in (15) gerade der Heisenbergsche Matrizenkoeffizient $B(\sigma+\tau, \sigma)$ der Größe A ist. Folglich ist die Behauptung wirklich bewiesen.

Wir wollen zum Schluß dieses Paragraphen noch den Beweis eines allgemeinen Satzes aus (13) entnehmen. Wir bilden die Matrix zweiter Stufe einer Größe S erstens in bezug auf

$$(p, q;\ R;\ \alpha, \beta)$$

und zweitens in bezug auf

$$(\alpha, \beta;\ R';\ \alpha, \beta);\ R' = R\tilde{T}.$$

Der Satz lautet: Beide Male entsteht als Matrix dieselbe Funktion von zwei Veränderlichen. Der Beweis ergibt sich so unmittelbar aus (3) und unseren immer wieder benutzten Formeln, daß eine nähere Erläuterung überflüssig scheint.

Vorauszusetzen ist natürlich für den Satz, daß die Amplitude von R' in bezug auf α, β regulär ist. Für Fälle, in denen das nicht mehr gilt, können wir jedoch behaupten: die Matrizen ein und derselben Größe in bezug auf

$$(T^{-1}\alpha T,\ T^{-1}\beta T;\ R;\ \alpha, \beta)$$

und auf

$$(U^{-1}\alpha U,\ U^{-1}\beta U;\ V;\ \alpha, \beta) \tag{19}$$

sind gleich, wenn

$$R\tilde{T} = V\tilde{U} \tag{20}$$

ist. In allen Fällen wollen wir kurz von Matrizen in bezug auf

$$(R\tilde{T};\ \alpha, \beta) \text{ bzw. } (V\tilde{U};\ \alpha, \beta) \text{ usf.} \tag{21}$$

sprechen. Gemäß der Schrödingerschen Konstruktion sind die Heisenbergschen Matrizen bezogen auf

$$(\tau\tilde{\tau};\ W, t), \tag{22}$$

wenn τ wieder die Größe ist, welche die gewöhnlichen p, q in W, t überführt. Im Falle klassischer Mechanik bei Abwesenheit eines Magnetfeldes ist nicht nur $H = H^\dagger$, sondern auch $H\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right) = H^*\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right)$, und es kann dann auch $\tau = \tau^*$ gewählt werden. Folglich sind die Matrizen dann bezogen auf (23)

$$(1;\ W, t).$$

§ 7. *Quantensprünge.* Man hat bislang unter Quantensprüngen lediglich zeitliche Zustandsänderungen verstanden, die man sich als unstetig erfolgend vorstellte. Die allgemeinere Gestalt, welche die Quantenmechanik im vorangehenden erhalten hat, läßt jedoch auch diese Vorstellung der Quantensprünge als Sonderfall einer wesentlich allgemeiner verwendbaren und naturgemäß erscheinenden Vorstellungsweise erkennen. Dies soll im folgenden dargelegt werden. Es mag erlaubt sein, dabei jetzt sogleich auf ein System von l Freiheitsgraden Bezug zu nehmen.

Seien also

$$q_1, q_2, \ldots, q_l \tag{1}$$

l Größen, die alle miteinander vertauschbar, aber auch alle unabhängig sind, so daß man konjugierte Impulse

$$p_1, p_2, \ldots, p_l \tag{2}$$

zu ihnen bilden kann, und seien entsprechend

$$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_l \tag{3}$$

weitere l vertauschbare unabhängige Größen mit konjugierten Impulsen

$$\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_l. \tag{4}$$

Alle diese $4l$ Größen wollen wir uns der Einfachheit halber als in stetigen Wertebereichen veränderlich vorstellen.

Mit Hilfe eines geeigneten

$$T(p, q) = T(p_1, p_2, \ldots, p_l;\ q_1, q_2, \ldots, q_l) \tag{5}$$

kann man schreiben

$$\left.\begin{aligned} \alpha_k &= f_k(p, q) = T p_k T^{-1}, \\ \beta_k &= g_k(p, q) = T q_k T^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Durch die Differentialgleichungen

$$\left\{ f_k\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial q}, q\right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \beta_k} \right\} \varphi(q, \beta) = 0, \tag{7a}$$

$$\left\{ g_k\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial q}, q\right) - \beta_k \right\} \varphi(q, \beta) = 0 \tag{7b}$$

wird dann die Amplitude

$$\varphi(x, y) = \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_l;\ y_1, y_2, \ldots, y_l) \tag{8}$$

der Wahrscheinlichkeit dafür definiert, daß

$$q_k = x_k \tag{9}$$

ist, wenn

$$\beta_k = y_k \tag{10}$$

ist. Die Amplitude φ für die gleichen q-Werte, aber infinitesimal veränderte β-Werte weicht infinitesimal von der angegebenen Amplitude ab. Wenn wir z. B. nur eine einzige Größe β_j um $d\beta_j$ ändern, so ist die entsprechende Amplitudenänderung

$$\left.\begin{aligned} \delta\varphi &= d\beta_j \cdot \frac{\partial}{\partial \beta_j}\varphi(q,\beta) \\ &= -\frac{1}{\varepsilon} d\beta_j \cdot f_j\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right)\cdot \varphi(q,\beta). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Hierin kann der Differentialoperator $f_j\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}, q\right)$ in einen Integraloperator verwandelt werden; es wird dann

$$\delta\varphi = d\beta_j \cdot \int d\sigma \cdot \gamma_j(q,\sigma)\varphi(\sigma,\beta). \tag{12}$$

Diese Formel legt eine anschauliche Deutung nahe: Man wird sich vorstellen, daß beim Fortschreiten von β_j zu $\beta_j + d\beta_j$ die q-Werte unstetige Sprünge machen, derart, daß mit einer Wahrscheinlichkeit, deren Amplitude durch $\gamma_j(q,\sigma)$ gegeben ist, das Atom von seinen ursprünglichen q-Werten, die gleich σ waren, zu den Werten q überspringt.

Wir wollen noch die Übergangsamplitude $\gamma_j(q,\sigma)$ etwas genauer betrachten. Sie genügt den Differentialgleichungen

$$\left\{f_j \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_j} f_j^{-1} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial y_j}\right\}\gamma_j(x,y) = 0, \tag{13a}$$

$$\{f_j x_j f_j^{-1} - y_j\}\,\gamma_j(x,y) = 0, \tag{13b}$$

worin f_j den Operator

$$f_j = f_j\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right) \tag{14}$$

bedeutet. Dieser kann in der Form

$$f_j\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right) = T\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\varepsilon\frac{\partial}{\partial x_j}T^{-1}\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right) \tag{15}$$

geschrieben werden, und man sieht deshalb, daß

$$\gamma_j(x,y) = T\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\varepsilon\frac{\partial}{\partial x_j}\varrho(x,y) \tag{16}$$

ist, wobei $\varrho(x,y)$ den Gleichungen

$$\left\{T^{-1}\varepsilon\frac{\partial}{\partial x_j}T + \varepsilon\frac{\partial}{\partial y_j}\right\}\varrho(x,y) = 0, \tag{17a}$$

$$\{T^{-1}x_j T - y_j\}\,\varrho(x,y) = 0 \tag{17b}$$

genügt; es ist also

$$\varrho(x,y) = \psi^*(y,x), \tag{18}$$

wenn $\psi(x, y)$ die Ergänzungsamplitude zu $\varphi(x, y)$ bedeutet. Danach können wir endlich schreiben

$$\gamma_{jl}(x, y) = \int d\xi \cdot \varphi(x, \xi)\, \xi_j\, \psi^*(y, \xi). \tag{19}$$

Wir sehen also, daß $\gamma_{jl}(q, \sigma)$ eine Matrix zweiter Stufe ist. Wie die Matrizen erster Stufe die Amplituden von Zustandswahrscheinlichkeiten sind, so sind die Matrizen zweiter Stufe Amplituden von Übergangswahrscheinlichkeiten[1]).

Herrn M. Born und Herrn W. Pauli bin ich herzlich dankbar für viele freundliche Ratschläge und Anregungen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

[1]) Daß wir diese Übergangsamplitude in (19) gerade in Form einer sehr speziellen Matrix zweiter Stufe erhalten haben, ist offenbar nur eine Folge davon, daß wir uns auf das für die gerade behandelte Frage bequemste System von Eigenfunktionen $\varphi(x, y)$ bezogen haben.

Die Serien des Argonspektrums. II.

Von **K. W. Meissner** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1926.)

Fortsetzung der Analyse des Argonspektrums. Den 10 p-Termfolgen können in Analogie mit dem Neonspektrum vier s- und 12 d-Termfolgen an die Seite gestellt werden. Nur wenige dieser Termfolgen lassen sich durch eine Formel darstellen.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der vor kurzem mitgeteilten Analyse[1]) des „roten" Argonspektrums. Das Ergebnis dieser Analyse war der Nachweis von zehn p-Termfolgen, die denen des Neonspektrums vollkommen entsprechen, auch hinsichtlich ihrer Zuordnung zu zwei verschiedenen Grenzen, deren Differenz nach dem Vorgang von Grotrian[2]) beim Neonspektrum als Differenz der M_{21}- und M_{22}-Grenzen gedeutet wurde. Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Deutung wurde inzwischen von Grotrian[3]) unter Verwendung der Messungen von L. A. Turner[4]) am Chlorspektrum gegeben.

Im folgenden wird der Nachweis geführt, daß sich den 10 p-Termfolgen der Arbeit I 4 s- und 12 d-Termfolgen an die Seite stellen lassen.

§ 1. Wellenlängenmaterial. Den Untersuchungen liegen neue Wellenlängenmessungen zugrunde, die mit den in I erwähnten Apparaten gewonnen wurden. Zum Teil konnten auch vorläufige Resultate neuerer interferometrischer Bestimmungen benutzt werden. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben: die interferometrischen Werte sind durch Angabe von drei Dezimalen kenntlich gemacht, obgleich die Genauigkeit nur etwa $\pm$ 0,005 Å.-E. betragen wird, da die Dispersion des Phasensprungs nicht berücksichtigt wurde und die Messungen erst mit kleinen Etalondistanzen durchgeführt sind. Die mit dem Gitter erreichte Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,02 Å.-E., bei schwachen Linien ist sie wohl etwas kleiner. Als Lichtquelle diente teils eine gewöhnliche Argonröhre mit etwa 1 mm weiter Kapillare von Goetze in Leipzig, teils die in I beschriebene lange Röhre, mit der weit mehr Linien als mit der anderen zu erhalten waren.

§ 2. Nach den Ergebnissen der Arbeit I sind zahlreiche ps- und pd-Kombinationen zu erwarten. Wie schon in den zitierten Mitteilungen

---

[1]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926 (die zuletzt genannte Arbeit wird im folgenden mit „I" zitiert).

[2]) W. Grotrian, ebenda **8**, 116, 1921.

[3]) W. Grotrian, ebenda **40**, 10, 1926.

[4]) L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

angedeutet wurde, wird diese Erwartung völlig erfüllt. Diese Kombinationen bilden Gruppen konstanter Intervalle $\Delta\nu = 2p_i - 2p_k$ und lassen sich leicht aus der Gesamtheit der Linien des Spektrums aussondern.

Durch die Wirksamkeit der j-Auswahlregel fallen von den nach dem Kombinationsprinzip möglichen zehn Kombinationen eines d- oder s-Termes mit den zehn p-Termen gewisse Linien aus, wodurch eine Bestimmung der j-Werte der betreffenden d- und s-Terme möglich wird, da nach I die j-Werte der p-Terme schon festliegen.

Folgende Kombinationstypen werden beobachtet:

Tabelle 1.

j		0	1	2	3	4
	Term	d- oder s-Terme				
0	p_1		×			
1	p_2	×	×	×		
2	p_3		×	×	×	
1	p_4	×	×	×		
0	p_5		×			
2	p_6		×	×	×	
1	p_7	×	×	×		
2	p_8		×	×	×	
3	p_9			×	×	×
1	p_{10}	×	×	×		
Linienzahl . . .		4	9	8	4	1

In Tabelle 6 sind die meisten so ermittelten Kombinationen enthalten. Zur Anlage der Tabelle, die bei einem genaueren Studium der unten mitgeteilten Serien wertvolle Dienste leistet, ist folgendes zu bemerken: Die in der ersten Kolonne stehenden Zahlen sind die Nummern, auf die in der letzten Spalte der Wellenlängentabelle 5 verwiesen ist. In der zweiten Spalte stehen die inneren Quantenzahlen und in den zehn folgenden Kolonnen die Wellenzahlen mit Intensitätsangabe. In der 13. Spalte ist die Termgröße, in der 14. die Termbezeichnung aufgeführt, wie sie im folgenden gegeben wird. In der ersten Horizontalreihe sind die Symbole der p-Terme, in der dritten die ihnen zugeordneten j-Werte eingetragen, während die zweite die konstanten $\Delta\nu$ enthält.

§ 3. Serienordnung der Terme. Nach Aufstellung der Tabelle 6 war der nächste Schritt, die dort enthaltenen Gruppen in Serien zu ordnen. Mit den in I festgelegten Termwerten von $2p_1 \ldots 2p_{10}$ läßt sich nach dem Kombinationsprinzip für jede dieser Gruppen der Termwert berechnen, der durch Kombination mit den Termen $2p_i$ unter Beachtung der Auswahlregel die einzelnen Linien der Gruppe ergibt. Die in der

vorletzten Spalte der Tabelle 2 angegebenen Terme sind im allgemeinen Mittelwerte; standen jedoch interferometrische Messungen zur Verfügung, so wurde diesen der Vorzug gegeben. Jeder dieser so berechneten Terme ist auf das M_{22}-Niveau des Argonatoms bezogen; sollen die Werte auf das M_{21}-Niveau bezogen werden, so sind sie um 1423,20 cm^{-1} zu vergrößern, wie in I abgeleitet wurde und wie sich auch aus einigen hier mitgeteilten Serien ersehen läßt.

Die Ordnung der verschiedenen Terme zu Termfolgen geschah nun so, daß für alle Terme die effektiven Quantenzahlen ermittelt und die

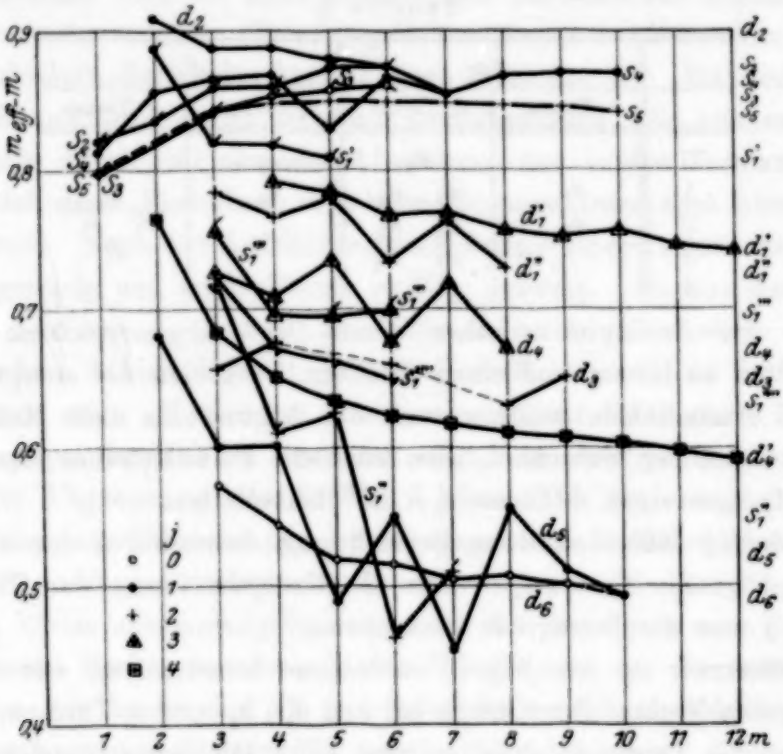


Fig. 1.

zu gleichen j-Werten gehörigen Quantendefekte in ein Koordinatennetz eingetragen wurden. Jede durch eine Rydberg- oder Ritzformel darstellbare Termfolge mußte sich auf diese Weise durch einen mehr oder weniger ausgeglichenen Linienzug darstellen lassen. Dieses Verfahren wurde selbstredend unter Bezugnahme auf das M_{22}- und M_{21}-Niveau durchgeführt.

Das Ergebnis dieses Weges ist in Fig. 1 wiedergegeben, in der die j-Werte der einzelnen Terme durch besondere Zeichen unterschieden sind (Kreis, Punkt, Kreuz, Dreieck, Quadrat für $j = 0, 1, 2, 3, 4$ bzw.). Die zu der höheren Grenze gehörigen Terme sind durch die gleichen, mit

Strich versehenen Zeichen dargestellt. Für die s_2-, s_3-, s_4-, s_5-Terme ist als Ordinate $m_{\text{eff.}} - m$, für die übrigen Terme $m - m_{\text{eff.}}$ aufgetragen.

Ein Blick auf Fig. 1 zeigt, daß manche Terme in der Tat glatte Kurven ergeben. Sie lassen sich deshalb recht befriedigend durch eine Ritzsche Formel darstellen und dienten zum Teil, wie schon in I mitgeteilt wurde, zur absoluten Normierung der Termgrößen.

Im ganzen konnten 16 Termfolgen ermittelt werden, genau die aus Analogie mit Neon zu erwartende Anzahl. Verwenden wir die Neon-Termbezeichnung von Paschen[1]), so haben wir folgende Terme zu erwarten.

Tabelle 2.

j	M_{22}		M_{21}	
	s-Terme	d-Terme	s-Terme	d-Terme
0		d_6	s_3	
1	s_4	d_2 d_5	s_2	s_1'
2	s_5	d_1'' d_3		s_1'' s_1''''
3		d_1' d_4		s_1'''
4		d_4'		

Um die Analogie zwischen Neon- und Argonspektrum deutlich hervortreten zu lassen und einen direkten Vergleich der entsprechenden Serien zu ermöglichen, wurden auch die Argonterme nach Maßgabe der obigen Aufstellung bezeichnet, also auch die Paschensche Bezeichnung der zu M_{21} gehörigen d-Terme $s_1' \ldots s_1''''$ beibehalten.

Eindeutig läßt sich diese Bezeichnung durchführen für die Terme s_2, s_3, s_4, s_5; d_6, d_4', s_1', s_1'''. Für die Unterscheidung der Terme mit gleichem j war die Termgröße maßgebend.

Kehren wir zu der Fig. 1 zurück, so konstatieren wir einen besonders guten Verlauf der Kurven bei den d_4'-, s_3- und s_5-Termen; weniger gut passen die Terme d_2, d_1, d_6, s_1' und s_1''''. Die Serie s_4 zeigt an zwei Stellen einen anomalen Verlauf. Ganz unregelmäßig gehen die Kurven der Terme d_1'' und d_4, aber beide Kurvenzüge laufen vollständig gleichsinnig und erinnern durch diesen Parallelgang an die Termfolgen p_5 und p_{10}. Lange zweifelhaft war die Zuordnung der Gruppen s_1'', d_5 und besonders d_3, aber keine andere Zuordnung, die versucht wurde, gibt eine befriedigendere Darstellung. Die Ergänzung der fehlenden Glieder $5\,d_3$ und $7\,d_3$ durch die beiden nicht eingeordneten Terme Nr. 30 und Nr. 50 (3296,04 bzw. 1825,33) wäre bei Zulassung einer erheblichen Intensitätsanomalie als möglich anzunehmen, doch wurde von einer Wiedergabe in den Serientabellen und der Figur Abstand genommen.

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.

Die Zuordnung der Termfolge $m d_6$ ist kaum anders möglich, da ja in der ganzen Umgebung kein einziger Punkt mit $j = 1$ liegt. Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung ist bei manchen Termfolgen schwer, da der Intensitätsabfall mit wachsender Laufzahl oft so stark ist, daß nur wenige Glieder bekannt sind. Ich hege die Hoffnung, mit einer anderen lichtstarken Argonlampe diese Lücken ergänzen zu können.

§ 4. Durch die verhältnismäßig große Differenz $M_{21} - M_{22} = 1423\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird schon in Tabelle 6 eine deutliche Trennung der zu den beiden Grenzen gehörigen Gruppen gegeben. Zur Hervorhebung dieser Tatsache sind an allen Stellen, wo plötzlich ein starker Sprung der Termwerte erfolgt, Trennungslinien gezogen. Besonders bei den Anfangsgliedern der Serien kommt diese Trennung der „Ritzschen“ und „Nicht-Ritzschen“ Terme deutlich zum Ausdruck. So können wir uns auch schon durch eine einfache Abzählung der beiden Termarten überzeugen, daß diese Einteilung wie beim Neonspektrum auch hier gemacht werden muß. Nach der Aufstellung in § 3 sind zu erwarten: zehn Terme zu M_{22} gehörig und sechs Terme zu M_{21} gehörig. Da nun der Term d_4' ($j = 4$) nur mit p_3 ($j = 3$) kombinieren kann und deshalb die Serie aus einzelnen Linien besteht, fehlen diese Kombinationen in Tabelle 6, so daß nur neun „Ritzsche“ und sechs „Nicht-Ritzsche“ Terme für eine Hauptquantenzahl zu erwarten sind. In der Tat zeigt die zweite und dritte Abgrenzung der Tabelle 6 diese Zahl der erwarteten Terme.

In den am Schlusse der Arbeit gegebenen Serientabellen sind die Termfolgen mit den entsprechenden ps- und pd-Kombinationen in der üblichen Weise zusammengestellt. Auch bei den durch eine Formel gut darstellbaren Serien wurde auf eine Wiedergabe der Formelkonstanten verzichtet. Als Ersatz sind wie in I die effektiven Quantenzahlen mitgeteilt.

Eine besondere Bemerkung verdient die Serie $m s_5$, denn in ihr ist die schon von Nissen[1]) gegebene „erste Nebenserie mehrfacher Linien“ enthalten. Nissens Terme $2 p_{11} = 21\,647{,}07$ und $2 p_8 = 20\,872{,}20$ sind identisch mit den hier gegebenen Termen $2 p_9 = 21\,648{,}70$ und $2 p_6 = 20\,873{,}91$, seine Terme $4 d_1 \ldots 7 d_1$ entsprechen den Termen $3 s_5 \ldots 6 s_5$. Die anderen von Nissen gegebenen Zuordnungen erweisen sich als unrichtig.

§ 5. Das Argonspektrum im äußersten Ultraviolett. Die ersten Terme der d-Serien ($m = 3$) konnten aus den vorliegenden Wellenlängenmessungen zum Teil nur roh extrapoliert werden, da die betreffenden Linien ins Ultrarot fallen. Das gleiche gilt für die Terme $2 s_4$.

[1]) K. A. Nissen, Phys. ZS. **14**, 25, 1920.

Nur die Terme mit $j = 1$ lassen sich aus den Messungen im äußersten Ultraviolett, die von Dorgelo und Abbink[1]) ausgeführt wurden, mit größerer Genauigkeit erschließen. Die Terme mit $j = 1$ können nämlich mit dem Grundterm $1p_0$ ($j = 0$) kombinieren, und sehr viele der zu erwartenden Kombinationen sind in den genannten Messungen enthalten.

Im ganzen sind nach der Aufstellung in § 3 für eine Laufzahl je fünf Linien ($1p_0 s_4$, d_2, d_5, s_2, s_1') zu erwarten, und in der Tat liegt in dem aus extrapolierten $3d_i$- und $2s_i$-Termen berechneten Spektralgebiet eine Gruppe von fünf starken Linien, aus deren Existenz auch Dorgelo und Abbink auf das Vorhandensein „einer Gruppe von d- (und s-) Termen schließen, die zwischen den $2p$- und $3p$-Termen liegen muß".

Durch diese wertvollen Messungen sind wir also in den Stand gesetzt, wenigstens einen Teil der noch fehlenden Terme aus diesen Kombinationen und dem Grundterm zu erschließen. Die entsprechenden Termwerte und die Deutung der übrigen von Dorgelo und Abbink gemessenen Linien gibt die Tabelle 3.

Tabelle 3. Das Spektrum des Argons im äußersten Ultraviolett nach H. B. Dorgelo und J. H. Abbink.

Intensität	λ_{vac}	ν	Kombination	$\lambda_{ber.}$	Bemerkungen
9	1066,75	93 742,7	$1p_0 - 1s_4$	—	Hieraus wird berechnet: $1p_0 = 127\,103{,}8$
10	1048,30	95 392,5	$1p_0 - 1s_2$	—	
7	932,06	107 289,2	$1p_0 - 2p_3$	932,12	$j: 0 \to 2$
8	919,79	108 720,5	$1p_0 - 2p_1$	919,84	$j: 0 \to 0$
4	894,31	111 818,0	$1p_0 - 3d_5$	Hieraus ergeben sich die nebenstehenden Terme	$3d_5 = 15285{,}8$
5	879,97	113 640,2	$1p_0 - 2s_4$		$2s_4 = 13463{,}6$
4	876,10	114 142,2	$1p_0 - 3d_2$		$3d_2 = 12961{,}6$
5	869,75	114 975,6	$1p_0 - 2s_2$		$2s_2 = 12228{,}2$
5	866,84	115 361,5	$1p_0 - 3s_1'$		$3s_1' = 11742{,}3$
3	842,79	118 653,5	$1p_0 - 4d_5$	842,86	
3	834,98	119 763,3	$1p_0 - 3s_4$	835,05	
4	834,42	119 843,7	$1p_0 - 4d_2$	834,44	
0*	829,13	120 608,3	$1p_0 - 4s_1''$	829,23	Deutung fraglich
4	826,34	121 015,6	$1p_0 - 4s_1'$	826,42	
4	825,36	121 159,3	$1p_0 - 3s_2$	825,40	
2	820,12	121 933,4	$1p_0 - 5d_5$	820,17	
3	816,27	122 508,5	$1p_0 - 5d_2$	816,28	
0	809,99	123 458,3	$1p_0 - 6d_5$	809,98	
0	807,65	123 816,0	$1p_0 - 5s_1'$	807,75	
0*	807,23	123 880,4	$1p_0 - \begin{cases} 5s_4 \\ 4s_2 \end{cases}$	807,27	
0*	806,86	123 937,2	$1p_0 - 6d_2$	806,92	
2	806,46	123 998,7			
2	797,68	125 363,6			

[1]) H. B. Dorgelo und H. Abbink, Naturw. **14**, 1926.

Tabelle 5.

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
0	9766,58	10 236,20				
0	9291,62	10 759,43				
0	9194,60	10 872,96				
0	8849,44	11 297,61				
1	8799,20	11 361,55	$2p_3 - 4d_5$			
0	8761,68	11 410,21	$2p_2 - 4d_3$			
0	8678,61	11 519,43	$2p_4 - 4d_5$			
0	8620,43	11 597,18	$2p_5 - 4d_5$	11 597,10		2
0	8605,84	11 616,83	$2p_3 - 4d_3$	11 616,91		3
0	8490,30	11 774,91	$2p_4 - 4d_3$	11 774,90		3
2	8384,73	11 923,20	$2p_3 - 4d_4$	11 923,17		3a
0	8203,42	12 186,69	$2p_2 - 3s_5$	12 186,69		5
0	8119,13	12 313,21	$2p_4 - 4d_1''$	12 313,20		4
1	8094,08	12 351,32	$2p_2 - 4d_2$	12 351,34		7
2	8066,57	12 393,44	$2p_3 - 3s_5$	12 393,37		5
2	8053,33	12 413,82	$2p_6 - 4d_5$	12 413,84		2
1	8046,08	12 425,00	$2p_7 - 4d_6$	12 424,80		1
1	8037,22	12 438,70	$2p_1 - 3s_2$	12 438,70		13
0	7965,00	12 551,48	$2p_4 - 3s_5$	12 551,36		(5)
1	7960,76	12 558,16	$2p_3 - 4d_2$	12 558,06	M.	7
0	7957,01	12 564,08	$2p_7 - 4d_5$	12 564,13		2
1	7916,47	12 628,42	$2p_4 - 3s_4$	12 628,46		6
6	7891,10	12 669,02	$2p_6 - 4d_3$	12 669,06		3
4	7868,19	12 705,90	$2p_5 - 3s_4$	12 705,88		6
1	7861,92	12 716,04	$2p_4 - 4d_2$	12 716,05		7
0	7855,70	12 726,11				
0	7814,35	12 793,45	$2p_5 - 4d_2$	12 793,47		7
1	7798,52	12 819,42	$2p_7 - 4d_3$	12 819,35		3
3	7704,83	12 975,30	$2p_6 - 4d_4$	12 975,32		3a
0	7690,09	13 000,17				
0	7679,54	13 018,06				
3	7670,05	13 034,14	$2p_8 - 4d_5$	13 034,12		2
0	7666,99	13 039,34				
2	7628,88	13 104,48	$2p_2 - 4s_1''''$	13 104.44		8
2	7618,34	13 122,61	$2p_2 - 4s_1''$	13 122,58		9
0u	7594,48	13 163,84				Koinz. m. Geist.
0	7579,73	13 189,45				
0	7569,48	13 207,32	$2p_6 - 4d_1''$	13 207,36		4
0	7567,85	13 210,15	$2p_1 - 5d_5$	13 210,20		15
3	7510,42	13 311,17	$2p_3 - 4s_1''''$	13 311,16		8
0	7500,70	13 328,42	$(2p_3 - 4s_1'')$?	13 329,30		
6	7484,24	13 357,74	$2p_7 - 4d_1''$	13 357,74		4
5	7436,25	13 443,94	$2p_9 - 4d_3$	13 443,85		3
8	7435,33	13 445,60	$2p_6 - 3s_5$	13 445,52	M.	5
6	7425,24	13 463,88	$2p_7 - 4s_1''''$	13 463,77		10
3	7422,26	13 469,28	$2p_4 - 4s_1''''$	13 469,15		8
6	7412,31	13 487,36	$2p_4 - 4s_1''$	13 487,29		9
6	7392,97	13 522,64	$2p_6 - 4s_4$	13 522,62		6
10	7372,119	13 560,89	$2p_9 - 4d_4$	13 560,89	Mg.	
0	7368,08	13 568,32			M.	
10	7353,316	13 595,57	$2p_8 - 4d_4$	13 595,60	Mg.	5, 3a
			$2p_7 - 3s_5$	13 595,81		
3	7350,78	13 600,26	$2p_9 - 3s_3$	13 600,22	M.	12
0	7345,34	13 610,33	$2p_6 - 4d_2$	13 610,21		7

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
00	7343,51	13 613,72				
00	7332,71	13 633,77				
8	7316,00	13 664,91	$2p_2 - 3s_2$	13 664,91		13
10	7311,71	13 672,93	$2p_7 - 3s_4$	13 672,91		6
3	7285,44	13 722,22	$2p_3 - 4s'_1$	13 732,23	M.	11
5	7270,66	13 750,13	$2p_9 - 4d_4$	13 750,11		3a
1	7267,20	13 756,67	$2p_1 - 4s_4$	13 756,74		
1	7265,23	13 760,40	$2p_7 - 4d_2$	13 760,50		7
2	7229,93	13 827,59	$2p_8 - 4d''_1$	13 827,64		4
10	7206,986	13 871,63	$2p_3 - 3s_2$	13 871,63	Mg.	13
1	7202,55	13 880,16	$2p_4 - 4s'_1$	13 880,16		11
2	7176,34	13 930,85				
4	7162,57	13 957,62	$2p_2 - 4s'_1$	13 957,64		11
8	7158,83	13 964,92	$2p_4 - 3s_2$	13 964,93		12
8	7125,80	14 029,65	$2p_6 - 3s_2$	14 029,62	M.	13
0	7108,60	14 063,60				
10	7107,496	14 065,76	$2p_8 - 3s_5$	14 065,80		5
6	7086,70	14 107,06	$2p_5 - 3s_2$	14 107,04		13
8	7068,73	14 142,92	$2p_8 - 3s_4$	14 142,92		6
10	7030,250	14 220,32	$2p_9 - 3s_5$	14 220,31	Mg.	5
2	6992,17	14 297,78	$2p_2 - 5d_2$	14 297,65		14
7	6960,23	14 363,39	$2p_6 - 4s''_1$	14 363,31	M.	8
7	6951,46	14 381,49	$2p_9 - 4s''_1$	14 381,45		9
10	6937,666	14 409,97	$2p_{10} - 4d_6$	14 409,97	Mg.	1
1	6925,00	14 436,46	$2p_2 - 5d_5$	14 436,41		15
10	6888,17	14 513,65	$2p_7 - 4s'''_1$	14 513,60		8
7	6887,10	14 515,90	$2p_6 - 4s'''_1$	14 515,92		10
8	6879,59	14 531,75	$2p_7 - 4s''_1$	14 531,74		9
10	6871,290	14 549,30	$2p_{10} - 4d_5$	14 549,30	Mg.	2
2	6851,86	14 590,56	$2p_2 - 5d_3$	14 590,48		16
8	6827,24	14 643,17	$2p_3 - 5d_5$	14 643,13		15
2	6818,26	14 662,46	$2p_4 - 5d_6$	14 662,36		14
2	6779,85	14 745,52	$2p_1 - 6d_5$	14 745,32	M.	24
10	6766,56	14 774,49	$2p_6 - 4s'_1$	14 774,38		11
10	6756,10	14 797,41	$2p_3 - 5d_3$	14 797,20		16
4	6754,30	14 801,31	$2p_4 - 5d_5$	14 801,12		15
20	6752,831	14 804,52	$2p_{10} - 4d_3$	14 804,52	Mg.	3
2	6722,90	14 870,44	$2p_3 - 5d_4$	14 870,47		17
10	6719,20	14 878,62	$2p_5 - 5d_5$	14 878,54		15
10	6698,85	14 923,82	$2p_6 - 3s_2$	14 923,78		13
3	6698,45	14 924,71	$2p_7 - 4s'_1$	14 924,67		11
1	6689,91	14 943,76	$2p_2 - 4s_5$	14 943,63	M.	20
3	6684,73	14 955,35	$2p_4 - 5d_3$	14 955,19		16
1	6672,10	14 983,66	$2p_8 - 4s'''_1$	14 983,59		8
10	6664,02	15 001,82	$2p_8 - 4s''_1$	15 001,73		9
10	6660,64	15 009,44	$2p_7 - 3s_3$	15 009,38		12
3	6656,88	15 017,91	$2p_2 - 5d_2$	15 017,82		22
4	6632,04	15 074,16	$2p_7 - 3s_2$	15 074,07		13
8	6604,853	15 136,21	$2p_8 - 4s'''_1$	15 136,20		10
1	6604,02	15 138,12	$2p_9 - 4s'''_1$	15 138,10		8
3	6598,66	15 150,42	$2p_3 - 4s_5$ $2p_4 - 5d''_1$	15 150,35 15 150,47	M.	18, 20
4	6596,10	15 156,30	$2p_9 - 4s''_1$	15 156,24		9
1	6594,66	15 159,60	$2p_1 - 4s_2$	15 159,62		34
1	6581,60	15 189,69	$2p_3 - 4s_3$	15 189,67		

Intensität	λ Int. Ångstr.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
1	6571,37	15 213,36	$2p_1 - 6d_2$	15 213,30		36
1	6545,11	15 274,36				
8	6538,115	15 290,71	$2p_9 - 4s_1'''$	15 290,71		10
0	6530,52	15 308,49	$2p_4 - 4s_3$	15 308,34		20
4	6513,84	15 347,69	$2p_4 - 4s_4$	15 347,66		21
3	6499,10	15 382,50	$2p_4 - 5d_2$	15 382,53	M.	22
6	6493,97	15 394,65	$2p_5 - 4s_1$	15 394,66		11
4	6481,15	15 425,11	$2p_5 - 4s_4$	15 425,08		21
7	6466,56	15 459,91	$2p_5 - 5d_2$	15 459,95		22
6	6431,57	15 544,02	$2p_8 - 3s_2$	15 544,06		13
10	6416,307	15 580,99	$2p_{10} - 3s_5$	15 580,98	Mg.	5
10	6384,719	15 658,08	$2p_{10} - 3s_4$	15 658,08		6
8	6369,577	15 695,28	$2p_6 - 5d_5$	15 695,28		15
7	6364,89	15 706,86	$2p_7 - 5d_6$	15 706,81		14
1	6349,20	15 745,67	$2p_{10} - 4d_2$	15 745,67		7
4	6309,14	15 845,65	$2p_7 - 5d_5$	15 845,57		15
8	6307,662	15 849,37	$2p_8 - 5d_6$	15 849,35		16
7	6296,876	15 876,51	$2p_2 - 5s_1''$	15 876,50		23
3	6278,64	15 922,62	$2p_6 - 5d_4$	15 922,62		17
0	6259,41	15 971,54	$2p_2 - 6d_5$	15 971,53		24
6	6248,40	15 999,68	$2p_7 - 5d_8$	15 999,64		16
3	6243,39	16 012,52	$2p_2 - 6d_6$	16 012,49		26
2	6230,91	16 044,59	$2p_6 - 5d_1''$	16 044,63		18
9	6215,945	16 083,22	$2p_2 - 5s_1''$	16 083,22		23
10	6212,507	16 092,10	$2p_6 - 5d_1$	16 092,10		19
2	6179,41	16 178,30	$2p_3 - 6d_5$	16 178,25		24
10	6173,100	16 194,83	$2p_7 - 5d_1'$	16 194,92		18
10	6170,183	16 202,50	$2p_8 - 4s_5$	16 202,50		20
4	6165,11	16 215,83	$2p_3 - 5s_1'''$	16 215,79		25
9	6155,23	16 241,86	$2p_6 - 4s_4$	16 241,82		23, 21
			$2p_4 - 5s_1''$	16 241,21		
10	6145,43	16 267,78	$2p_3 - 5s_1'''$	16 267,72		27
0	6142,05	16 276,71	$2p_6 - 5d_3$	16 276,69		22
4	6128,71	16 312,14	$2p_2 - 5s_1'$	16 312,14	M.	29
6	6127,38	16 315,68	$2p_8 - 5d_5$	16 315,56		15
0	6126,02	16 319,31				30
0	6121,86	16 330,39	$2p_2 - 6d_1''$	16 330,39		31
1	6119,67	16 336,23	$2p_4 - 6d_5$	16 336,24		24
4	6113,47	16 352,80	$2p_7 - 4s_5$	16 352,79		20
9	6105,639	16 373,78	$2p_4 - 5s_1''''$	16 373,78		25
3	6104,60	16 376,57	$2p_4 - 6d_6$	16 377,20		26, 33
			$2p_2 - 4s_3$	16 376,60		
3	6101,16	16 385,80	$2p_3 - 4s_2$	16 385,83		34
9	6098,807	16 392,10	$2p_7 - 4s_4$	16 392,11		21
0	6093,33	16 406,86	$2p_2 - 5s_5$	16 406,80		35
5	6090,76	16 413,78	$2p_5 - 6d_5$	16 413,66		24, 47
			$2p_1 - 8d_5$?	16 413,21		
1	6085,86	16 426,99	$2p_7 - 5d_2$	16 426,98		22
2	6081,23	16 439,50	$2p_2 - 6d_2$	16 439,51		36
3	6064,75	16 484,17	$2p_3 - 6d_4$	16 484,22		28
10	6059,377	16 498,77	$2p_{10} - 4s_1'''$	16 498,77		8
8	6052,726	16 516,91	$2p_{10} - 4s_1''$	16 516,91		9
0	6045,34	16 537,10	$2p_3 - 6d_1''$	16 537,11		31
10	6043,224	16 542,90	$2p_8 - 5d_4$	16 542,90		17, 32
			$2p_3 - 6d_1'$	16 542,73		

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
30	6032,127	16 573,32	$2p_9 - 5d'_4$	16 573,32	Mg.	
5	6025,14	16 592,54	$2p_3 - 4s_2$	16 592,55		34
0	6017,53	16 613,52	$2p_3 - 5s_5$	16 613,52		35
3	6013,68	16 624,16	$2p_9 - 5d_3$	16 624,14		16
2	6005,74	16 646,14	$2p_3 - 6d_2$	16 646,23		36
4	5999,00	16 664,84	$2p_8 - 5d''_1$	16 664,91		18
1	5994,66	16 676,90	$2p_4 - 5s'_1$	16 676,85		29
1	5988,11	16 695,12	$2p_4 - 6d''_1$	16 695,10		31
5	5987,289	16 697,42	$2p_9 - 5d_4$	16 697,41		17
2	5981,90	16 712,48	$2p_8 - 5d'_1$	16 712,38		19
1	5971,59	16 741,33	$2p_4 - 4s_3$	16 741,31		33
0	5968,31	16 750,53	$2p_4 - 4s_2$	16 750,54		34
1	5964,46	16 761,34				30
3	5949,26	16 804,16	$2p_4 - 6d_2$	16 804,22		36
1	5943,89	16 819,35	$2p_9 - 5d''_1$	16 819,42		18
5	5942,668	16 822,81	$2p_8 - 4s_5$	16 822,78		20
1	5940,86	16 827,93	$2p_5 - 4s_2$	16 827,95		34
8	5928,818	16 862,10	$2p_8 - 4s_4$	16 862,10		21
3	5927,13	16 866,91	$2p_9 - 5d'_1$	16 866,89		19
2	5916,58	16 896,98	$2p_8 - 5d_2$	16 896,97		22
10	5912,088	16 909,80	$2p_{10} - 4s'_1$	16 909,84		11
9	5888,591	16 977,29	$2p_9 - 4s_5$	16 977,29		20
7	5882,625	16 994,49	$2p_{10} - 3s_3$	16 994,55		12
1	5870,26	17 030,31	$2p_2 - 7d_6$	17 030,27		
6	5860,312	17 059,23	$2p_{10} - 3s_2$	17 059,24		13
1	5843,74	17 107,60	$2p_2 - 7d_5$	17 107,47		38
6	5834,265	17 135,38	$2p_6 - 5s''_1$	17 135,37		23
5	5802,082	17 230,42	$2p_6 - 6d_5$	17 230,40		24
2	5790,39	17 265,16	$2p_3 - 7d_5$	17 265,17	M.	37
4	5789,48	17 267,93	$2p_6 - 5s''''_1$	17 267,94		25
5	5783,52	17 285,73	$2p_7 - 5s''_1$	17 285,66		23
5	5774,00	17 314,23	$2p_3 - 7d_3$	17 314,19		38
7	5772,116	17 319,88	$2p_6 - 5s'''_1$	17 319,87		27
2	5758,84	17 359,80	$2p_3 - 7d_4$	17 359,79		
0	5751,90	17 380,75				
1	5747,18	17 395,03	$2p_4 - 7d_6$	17 394,98		
10	5739,523	17 418,23	$2p_7 - 5s''''_1$	17 418,23		25
4	5738,40	17 421,64	$2p_7 - 6d_6$	17 421,65		26
2	5737,96	17 422,98	$2p_4 - 7d_5$	17 423,16		37
0	5712,48	17 500,69	$2p_5 - 7d_5$	17 500,58		37
6	5700,86	17 536,36	$2p_6 - 6d_4$	17 536,37		28
0	5693,10	17 560,26	$2p_4 - 7d''_1$	17 560,25		40
8	5689,91	17 570,11	$2p_2 - 6s''_1$	17 570,01		45
8	5689,64	17 570,94	$2p_6 - 5s'_1$	17 571,01		29
4	5687,40	17 577,86	$2p_6 - ?$			30
5	5683,73	17 589,21	$2p_6 - 6d''_1$	17 589,26		31
10	5681,900	17 594,88	$2p_6 - 6d'_1$	17 594,88		32
0	5680,90	17 600,76				
0	5674,73	17 617,11	$2p_2 - 6s''''_1$	17 616,95		46
0	5667,40	17 639,89	$2p_4 - 6s_3$	17 639,91		47, 42
			$2p_2 - 8d_5$	17 639,42		
2	5665,82	17 644,82	$2p_6 - 4s_2$	17 644,70		34
0	5663,80	17 651,10	$2p_4 - 6s_4$	17 651,00		43
2	5662,00	17 656,71	$2p_4 - 7d_2$	17 656,64		44
10	5659,130	17 665,67	$2p_6 - 5s_5$	17 665,67		35
30	5650,708	17 691,98	$2p_{10} - 5d_6$	17 691,98		14

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
8	5648,66	17 698,41	$2p_6 - 6d_2$	17 698,38		36
0	5644,00	17 713,03				
6	5641,34	17 721,38	$2p_7 - 5s'_1$	17 721,30		29
7	5639,11	17 728,39	$2p_5 - 6s_4$	17 728,42		43, 30
4	5637,29	17 734,11	$2p_5 - 7d_2$	17 734,06		44
6	5635,54	17 739,62	$2p_7 - 6d''_1$	17 739,55		31
3	5630,44	17 755,69	$2p_8 - 5s''_1$	17 755,65		23
0	5625,30	17 771,91				
6	5623,76	17 776,77	$2p_3 - 6s''_1$	17 776,73		45
6	5620,89	17 785,79	$2p_7 - 4s_3$	17 785,76		33
1	5620,66	17 786,58	$2p_2 - 6s'_1$	17 786,58		74
2	5619,00	17 791,83				
6	5617,97	17 795,10	$2p_7 - 4s_2$	17 794,99		34, 69
4	5611,35	17 816,09	$2p_7 - 5s_5$	17 815,96		35
4	5608,90	17 823,87	$2p_3 - 6s'''_1$	17 823,67		46
10	5606,738	17 830,74	$2p_{10} - 5d_5$	17 830,74		15
2	5605,25	17 835,48	$2p_2 - 8d_2$	17 835,48		52
4	5604,36	17 838,31	$2p_2 - 5s_3$	17 838,31		53
1	5601,85	17 846,30	$2p_3 - 8d_5$	17 846,14		47
6	5601,08	17 848,76	$2p_7 - 6d_2$	17 848,67		36
5	5600,43	17 850,83	$2p_8 - 6d_5$	17 850,68		24
4	5598,50	17 856,98	$2p_2 - 5s_2$			54
10	5597,46	17 860,30	$2p_3 - 6s''''_1$	17 860,26		48
2	5591,75	17 878,54				
10	5588,69	17 888,33	$2p_8 - 5s''''_1$	17 888,22		25
6	5581,83	17 910,31	$2p_9 - 5s''_1$	17 910,16		23
1	5580,95	17 913,14				
2	5574,20	17 934,83	$2p_4 - 6s''_1$	17 934,72	M.	45
10	5572,546	17 940,15	$2p_8 - 5s'''_1$	17 940,15		27
2	5565,96	17 961,38				
0	5561,66	17 975,27				
3	5560,22	17 979,92	$2p_3 - 8d_4$	17 979,73		49
8	5559,62	17 981,86	$2p_4 - 6s'''_1$	17 981,81		46
10	5558,709	17 984,81	$2p_{10} - 5d_3$	17 984,81		16
1	5553,40	18 002,00	$2p_3 - 8d''_1$	18 001,58		69
3	5552,76	18 004,07	$2p_3 - 8d''_1$	18 003,9		
1	5542,73	18 036,66	$2p_4 - 8d_5$	18 004,13		
1	5541,46	18 040,78	$2p_3 - 7s_5$	18 040,25		51
5	5540,90	18 042,61	$2p_9 - 5s''''_1$ $2p_3 - 8d_2$	18 042,73 18 042,20		25, 52
6	5534,45	18 063,64	$2p_3 - 5s_2$	18 063,57		54
0	5533,20	18 067,72				
5	5528,93	18 081,67	$2p_5 - 8d_5$	18 081,55		47
0	5527,10	18 087,66				
9	5524,93	18 094,76	$2p_9 - 5s'''_1$	18 094,66		27
2	5523,70	18 098,79	$2p_2 - 9d_6$	18 098,63		
2	5518,20	18 116,83	$2p_2 - 9d_5$	18 116,65		68
3	5507,63	18 151,60	$2p_4 - 6s'_1$	18 151,29		74
10	5506,11	18 156,61	$2p_8 - 6d_4$	18 156,65		28
3	5505,18	18 159,68	$2p_4 - 8d''_1$	18 159,57		69
3	5499,00	18 180,09	$2p_{10} - 5d''_1$	18 180,09		18
20	5495,875	18 190,42	$2p_9 - 6d'_4$	18 190,42		
4	5493,49	18 198,32	$2p_4 - 7s_5$	18 198,24		51, 30
0	5492,90	18 200,27	$2p_4 - 8d_2$ $2p_4 - 7s_3$	18 200,19		52
5	5492,06	18 203,06	$2p_4 - 5s_3$	18 203,02		53

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
6	5490,13	18 209,46	$2p_9 - 6d''_1$	18 209,54		31
1	5488,46	18 215,00	$2p_8 - 6d'_1$	18 215,15		kohlenz. m. Geist.
4	5486,47	18 221,61	$2p_4 - 5s_3$	18 221,56		54
3	5483,32	18 232,07	$2p_5 - 5s_3$	18 231,92		50
10	5473,44	18 264,98	$2p_3 - 4s_4$	18 264,98		34
4	5469,65	18 277,64				
6	5467,13	18 286,07	$2p_5 - 5s_5$	18 285,95		35
0	5463,18	18 299,28				
4	5459,61	18 311,25	$2p_7 - 6d_4$	18 311,16		28
3	5457,75	18 317,49	$2p_8 - 7d_5$	18 317,32		37
8	5457,37	18 318,77	$2p_6 - 6d_3$	18 318,66		36
2	5456,01	18 323,33	$2p_3 - 9d_5$	18 323,37		68
10	5451,657	18 337,96	$2p_{10} - 4s_5$	18 337,96		20
3	5448,61	18 348,22	$2p_3 - 9d_3$	18 348,22		56
4	5443,88	18 364,16	$2p_9 - 6d''_1$	18 364,05		81
7	5443,21	18 366,42	$2p_6 - 7d_3$	18 366,34		38
10	5442,22	18 369,76	$2p_9 - 6d'_1$	18 369,67		82
10	5439,97	18 377,36	$2p_{10} - 4s_4$	18 377,28		21
0	5437,04	18 387,26				
0	5435,83	18 391,36	$2p_3 - 9d'_1$	18 390,98		57
0	5433,48	18 399,31	$2p_3 - 10d_6$	18 399,22		
0	5432,60	18 402,29	$2p_2 - 10d_5$	18 402,17		67
3	5430,27	18 410,18	$2p_2 - 7s''_1$			66
4	5429,69	18 412,15	$2p_{10} - 5d_2$ $2p_6 - 7d_4$	18 412,15 18 411,94		22, 39
0	5427,39	18 419,96	$2p_3 - 8s_5$	18 419,69		58
1	5422,55	18 436,40	$2p_2 - 10d_3$			71
10	5421,356	18 440,46	$2p_9 - 5s_5$	18 440,46	M.	35
3	5417,22	18 454,54	$2p_6 - 7d''_1$	18 454,41		40
3	5413,32	18 467,83	$2p_7 - 7d_5$	18 467,61		37
10	5410,470	18 477,56	$2p_6 - 7d'_1$	18 477,56		41
0	5409,34	18 481,43	$2p_4 - 9d_5$	18 481,36		68
0	5402,08	18 506,26	$2p_4 - 9d_3$	18 506,21		56
4	5399,01	18 516,78	$2p_7 - 7d_3$	18 516,63		38
0	5396,96	18 523,81				
8	5393,971	18 534,08	$2p_6 - 6s_5$	18 534,07		42
5	5390,72	18 545,26	$2p_6 - 6s_4$	18 545,16		43
5	5389,10	18 550,83	$2p_8 - 7d_2$	18 550,80		44
5	5387,37	18 556,78	$2p_2 - 7s'''_1$	18 556,72		70
0	5386,79	18 558,78	$2p_5 - 9d_5$	18 558,78		68
0	5384,80	18 565,64				
0	5379,52	18 583,87				
10	5373,493	18 604,70	$2p_7 - 7d''_1$	18 604,70		40
0	5372,29	18 608,87	$2p_3 - 10d_5$	18 608,89		67
2	5369,97	18 616,91	$2p_3 - 7s''_1$			66
0	5362,48	18 642,92	$2p_3 - 10d_3$			71
3	5356,49	18 663,76				
4	5353,46	18 674,33				
4	5350,58	18 684,38	$2p_7 - 6s_5$	18 684,36		42
8	5347,412	18 695,45	$2p_7 - 6s_4$	18 695,45		43
4	5345,81	18 701,05	$2p_7 - 7d_2$	18 701,09		44
2	5344,28	18 706,40	$2p_2 - 6s_3$	18 706,55		63
3	5341,78	18 715,16	$2p_2 - 6s_2$			65
4	5328,02	18 763,49	$2p_3 - 7s'''_1$			70
0	5327,07	18 766,84	$2p_4 - 10d_5$	18 766,88		67

Intensität	Int. Å.E.	$\nu_{vac.}$	Kombination	ν_{ber}	Beobachter	Bemerkungen
2	5324,80	18 774,84	$2p_8 - 7s''_1$			68
6	5317,726	18 799,81	$2p_3 - 7s'''_1$	18 799,81		61
0	5313,63	18 814,31				
8	5309,517	18 828,88	$2p_6 - 6s''_1$	18 828,88		45
0	5305,17	18 844,31	$2p_5 - 10d_5$	18 844,30		67
0	5299,41	18 864,79				
0	5296,91	18 873,60	$2p_3 - 11d'_1$	18 873,43		62
2	5296,32	18 875,80	$2p_4 - 6s'''_1$	18 875,82		46
4	5290,00	18 898,35	$2p_6 - 8d_5$	18 898,29		47
6	5286,08	18 912,36	$2p_6 - 6s'''_1$	18 912,41		48
4	5283,43	18 921,85	$2p_4 - 7s'''_1$ $2p_5 - 6s_2$	18 921,58 18 921,88		65, 70
0	5282,52	18 925,11				
6	5280,40	18 932,70				
4	5279,05	18 937,55	$2p_8 - 7d_5$	18 937,60		37
1	5267,48	18 979,14	$2p_7 - 6s''_1$	18 979,17		45
1	5263,02	18 995,23				
6	5254,476	19 026,11	$2p_7 - 6s''''_1$	19 026,11		46
9	5252,795	19 032,21	$2p_8 - 7d_4$	19 032,22		49, 39
5	5249,20	19 045,24	$2p_5 - 6s'_1$	19 045,45		74
0	5248,18	19 048,18	$2p_6 - 5s_2$? $2p_7 - 8d_5$?	19 048,66 19 048,58		50, 47
2	5246,76	19 054,09	$2p_6 - 8d''_1$	19 053,73		69
5	5246,24	19 055,98	$2p_5 - 8d'_1$	19 056,08		
1	5242,13	19 070,92	$2p_4 - 6s_3$	19 071,26		63
u r 6	5241,096	19 074,69	$2p_8 - 7d''_1$	19 074,69		40
1	5239,71	19 079,73	$2p_4 - 6s_2$			65
4	5236,21	19 092,48	$2p_6 - 7s_5$	19 092,40	M.	51
2	5234,74	19 097,85	$2p_5 - 7d'_1$	19 097,84		41
5	5229,86	19 115,67	$2p_6 - 5s_2$			54
4	5222,90	19 141,15	$2p_5 - 7d_3$	19 141,13		38
10	5221,271	19 147,11	$2p_5 - 7d'_3$	19 147,11		
5	5219,30	19 154,34	$2p_8 - 6s_5$	19 154,35		42
6	5216,28	19 165,42	$2p_8 - 6s_4$	19 165,44		43
8	5214,768	19 170,99	$2p_8 - 7d_2$	19 171,08		44
8	5210,488	19 186,73	$2p_8 - 7d_4$	19 186,73		39
3	5208,04	19 195,76	$2p_7 - 6s'_1$	19 195,74		74
3	5207,17	19 198,96	$2p_7 - 5s_2$	19 198,95		50
3	5205,79	19 204,06	$2p_7 - 8d''_1$	19 204,02		69
0	5201,48	19 219,96				
0	5200,30	19 224,32				
1	5198,96	19 229,48	$2p_9 - 7d''_1$	19 229,20		40
0	5195,29	19 242,86	$2p_7 - 7s_5$	19 242,75		
4	5194,77	19 244,80	$2p_7 - 8d_2$	19 244,64		52
2	5194,02	19 247,57	$2p_7 - 5s_3$	19 247,47		53
6	5192,72	19 252,38	$2p_{10} - 7d'_1$	19 252,35		41
15	5187,753	19 270,82	$2p_{10} - 5s''_1$	19 270,92		23
5	5177,535	19 308,85	$2p_9 - 6s_5$	19 308,86		42
10	5162,293	19 365,86	$2p_{10} - 6d_5$	19 365,86		24
3	5159,69	19 375,44	$2p_6 - 9d_5$	19 375,52		55, 68
4	5153,11	19 400,37	$2p_6 - 9d_3$	19 400,31		56
8	5151,395	19 406,82	$2p_{10} - 6d_4$	19 406,82		26
0	5147,34	19 422,12				
4	5141,81	19 443,00	$2p_6 - 9d'_1$	19 443,13		57
1	5134,17	19 471,94	$2p_6 - 8s_5$	19 471,84		58

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
0	5132,61	19 477,85	$2p_6 - 8s_4$	19 477,90		59
6	5127,78	19 496,20	$2p_8 - 6s_1'''$	19 496,10		46
0	5124,72	19 507,84	$2p_7 - 9d_6$	19 507,79		
2	5121,88	19 518,66	$2p_8 - 8d_5$	19 518,57		47
0	5120,01	19 525,79	$2p_7 - 9d_5$	19 525,81		68
6	5118,200	19 532,69	$2p_8 - 6s_1'''$	19 532,69		48
0	5113,50	19 550,65	$2p_7 - 9d_3$	15 550,66		56
4	5104,74	19 584,20	$2p_7 - 9d_1''$	19 584,14		
2	5099,64	19 603,78	$2p_9 - 6s_1''$	19 603,67		45
4	5098,97	19 606,36				
0	5094,84	19 622,25	$2p_7 - 8s_5$	19 622,13		58
3	3093,32	19 628,10	$2p_7 - 8s_4$	19 628,19		59
6	5087,087	19 652,16	$2p_8 - 8d_4$	19 652,16		49
0	5084,79	19 661,03	$2p_6 - 10d_5$	19 661,04		67
4	5082,74	19 668,96	$2p_8 - 5s_3$	19 668,94		50, 66
3	5081,44	19 674,00	$2p_8 - 8d_1''$	19 674,01		69
0	5081,19	19 674,96				
5	5078,03	19 687,20	$2p_9 - 6s_1'''$	19 687,20		48
0	5076,03	19 694,78	$2p_6 - 10d_3$?			71
8	5073,08	19 706,41	$2p_{10} - 5s_1'$	19 706,47		29
2	5071,30	19 713,33	$2p_8 - 7s_5$	19 712,68		30 diffus
5	5070,99	19 714,54	$2p_8 - 8d_2$ $2p_8 - 7s_4$	19 714,63		52
2	5069,66	19 719,71	$2p_6 - 10d_1'$	19 719,83		
2	5068,39	19 724,65	$2p_{10} - 6d_1'$	19 724,72		31
2	5065,48	19 735,99	$2p_8 - 5s_2$	19 735,99		54
2	5063,99	19 741,78	$2p_6 - 9s_5$	19 741,80	M.	72
0	5062,72	19 746,74	$2p_6 - 9s_4$	19 746,74		60
10	5060,08	19 757,04	$2p_9 - 8d_4'$	19 757,04		
8	5056,53	19 770,92	$2p_{10} - 4s_3$	19 770,93		33
9	5054,18	19 780,10	$2p_{10} - 4s_2$	19 780,16		34
10	5048,813	19 801,13	$2p_{10} - 5s_5$	19 801,13		35
1	5047,30	19 807,07	$2p_9 - 8d_4$?	19 806,67		49
0	5047,00	19 808,24	$2p_7 - 10d_6$	19 808,38		
0	5044,97	19 816,17	$2p_6 - 7s_1''''$?			70
1	5044,15	19 819,43	$2p_7 - 7s_1''$			
3	5041,23	19 830,92	$2p_9 - 8d_1'$	19 830,87		
3	5040,51	19 833,75	$2p_{10} - 6d_2$	19 833,84		36
2	5035,88	19 851,99	$2p_6 - 7s_1'''$	19 851,96		61
3	5034,25	19 858,40	$2p_7 - 10d_1''$	19 858,42		
0	5033,39	19 861,80				
6	5032,025	19 867,19	$2p_9 - 7s_5$	19 867,19		51
2	5029,64	19 876,61				
0	5025,74	19 892,03	$2p_7 - 9s_5$	19 892,09		72
0	5024,50	19 896,94	$2p_7 - 9s_4$	19 897,03		60•
0	5023,42	19 901,22				
0	5018,12	19 922,24				
2	5017,25	19 925,70	$2p_6 - 11d_1'$	19 925,58		62 breit [1]
0	5013,47	19 940,72	$2p_6 - 10s_5$	19 940,69		73
1	5007,09	19 966,13	$2p_7 - 7s_1''''$			70
1	5006,84	19 967,12				
0	5005,13	19 973,94	$2p_6 - 6s_2$			65
4	5004,318	19 977,19				

[1]) Fällt nahe mit einer Linie des blauen Spektrums zusammen.

Intensität	λ Int. Ä.-E.	$\nu_{vac.}$	Kombination	$\nu_{ber.}$	Beobachter	Bemerkungen
0	4999,65	19 995,84	$2p_8 - 9d_5$	19 995,80		68
0 *u*	4996,43	20 008,73				
0	4991,66	20 027,84	$2p_7 - 11d_6$	20 027,35		
8	4989,945	20 034,73	$2p_8 - 9d_4$	20 034,73		
4	4985,09	20 054,24	$2p_8 - 9d''_1$	20 054,13		
0	4982,81	20 063,42	$2p_8 - 9d'_1$	20 063,41		57
0	4982,41	20 065,03				
0	4980,55	20 072,52				
0	4979,89	20 075,18				
0	4979,05	20 078,57	$2p_6 - 12d'_2$			
0	4976,87	20 087,36				
1	4975,66	20 092,20	$2p_8 - 8s_5$	20 092,12		58
0	4975,25	20 093,98				
4	4974,18	20 098,22	$2p_8 - 8s_4$	20 098,18		59
2	4973,53	20 100,85				
0	4969,88	20 115,62	$2p_7 - 6s_3$	20 115,71		63
9	4956,753	20 168,89	$2p_9 - 9d'_4$	20 168,89		*u. v.*
2	4955,21	20 175,17	$2p_9 - 9d_3$	20 175,17		56
0	4953,22	20 183,27				
4	4951,75	20 189,26	$2p_9 - 9d_4$	20 189,24		
0	4949,64	20 197,87	$2p_6 - 13d'_1$			
0	4946,91	20 209,01				
3	4944,80	20 217,64	$2p_9 - 9d'_1$	20 217,92		57
0	4942,81	20 225,64				
6	4937,718	20 246,63	$2p_9 - 8s_5$	20 246,63		
0	4936,50	20 251,63				
0	4930,26	20 277,26				
2	4929,16	20 281,79	$2p_8 - 10d_5$	20 281,32	M.	
0	4926,55	20 292,53				
8	4921,042	20 315,25	$2p_8 - 10d_4$			71 ?
3	4917,85	20 328,43	$2p_8 - 10d''_1$	20 328,41		
0	4915,03	20 340,09	$2p_8 - 10d'_1$	20 340,11		
1 *u*	4913,88	20 344,85				
0	4912,30	20 351,40	$2p_6 - 8s''_1$			
1	4909,71	20 362,13	$2p_8 - 9s_5$	20 362,08		72
4	4908,52	20 367,07	$2p_8 - 9s_4$	20 367,02		60
0	4902,23	20 393,20				
2	4901,26	20 397,24				
10	4894,692	20 424,60	$2p_{10} - 7d_6$	20 424,60		
0	4890,19	20 443,83	$2p_9 - 7s'''_1$			
0	4889,22	20 447,47				
0	4889,05	20 448,17				
15	4887,951	20 452,78	$2p_{10} - 7d_5$	20 452,78		
6	4886,29	20 459,73	$2p_9 - 10d'_4$	20 459,73		
3	4883,86	20 469,90	$2p_9 - 10d_4$			
6	4883,27	20 472,38	$2p_8 - 7s'''_1$	20 472,24		
0	4877,96	20 494,76	$2p_9 - 10d'_1$	20 494,62		
15	4876,263	20 501,80	$2p_{10} - 7d_3$	20 501,80		38
4	4872,73	20 516,66	$2p_9 - 9s_5$	20 516,59		72
4	4867,84	20 537,06	$2p_9 - 11d_4$	20 537,06		
0 *u*	4865,91	20 545,42	$2p_8 - 11d'_1$	20 545,86		62
0	4862,16	20 561,62	$2p_8 - 10s_4$			
0	4861,91	20 564,01				
0	4860,29	20 569,17				
3	4859,44	20 572,77				

Intensität	λ Int. Å.-E.	ν vac.	Kombination	ν ber.	Beobachter	Bemerkungen
0	4855,37	20 590,02	$2p_{10} - 7d''_1$	20 589,87		
0	4854,37	20 594,26	$2p_8 - 6s_2$			
0	4851,35	20 607,08				
3	4846,73	20 626,73	$2p_9 - 7s'''_1$	20 626,75		61
10	4836,691	20 669,53	$2p_{10} - 6s_3$	20 669,53		42
6	4835,97	20 672,62	$2p_9 - 11d'_6$	20 672,62		
6	4834,10	20 680,61	$2p_{10} - 6s_4$	20 680,62		43
3	4832,79	20 686,22	$2p_{10} - 7d_2$	20 686,26		44
3	4832,38	20 687,97	$2p_8 - 12d_4$			
0	4831,52	20 691,65				
0	4830,54	20 695,85	$2p_9 - 11d_4$			
1	4829,47	20 700,44	$2p_9 - 11d'_1$	20 700,37		62
0	4826,14	20 714,72				
2	4825,97	20 715,45	$2p_9 - 10s_5$	20 715,48		73
3	4804,33	20 809,76	$2p_8 - 13d_4$			
6	4798,742	20 832,99	$2p_9 - 12d'_4$	20 832,99		
0	4796,57	20 842,43	$2p_9 - 12d_4$			
0	4794,10	20 853,16	$2p_9 - 12d'_1$	20 853,36		
2	4791,15	20 866,00	$2p_9 - 11s_5$	20 866,00		
1	4782,35	20 904,40	$2p_8 - 14d_4$			
0	4778,20	20 922,55				
2	4770,34	20 957,02	$2p_9 - 13d'_4$	20 957,02		
10	4768,674	20 964,34	$2p_{10} - 6s''_1$	20 964,34		64, 45
0	4759,65	21 004,09				
0	4759,09	21 006,61				
10	4752,940	21 033,75	$2p_{10} - 8d_5$	21 033,75		47
0	4751,30	21 041,00				
3	4748,23	21 054,61	$2p_9 - 14d'_4$	21 054,61	M.	
8	4746,823	21 060,85	$2p_{10} - 8d_6$	21 060,85		
1	4744,47	21 071,30				
0	4743,64	21 074,98				
0	4732,05	21 126,60				
3	4730,66	21 132,80	$2p_9 - 15d'_4$	21 132,80		
3	4727,48	21 147,02				
3	4724,10	21 162,15				
5	4719,94	21 180,81	$2p_{10} - 6s'_1$	21 180,91		74
2	4719,22	21 184,04	$2p_{10} - 5s_2$	21 184,12		50
1	4718,10	21 189,06	$2p_{10} - 8d''_1$	21 189,19		69
0	4716,47	21 196,28	$2p_9 - 16d'_4$	21 196,28		
6	4709,50	21 227,76	$2p_{10} - 7s_5$	21 227,86		51
4	4709,08	21 229,64	$2p_{10} - 8d_2$	21 229,81		52
2	4708,46	21 232,45	$2p_{10} - 5s_3$	21 232,64		53
1	4704,35	21 250,99	$2p_{10} - 5s_2$			54
5	4651,388	21 492,96	$2p_{10} - 9d_3$	21 492,96		
7	4647,493	21 510,98	$2p_{10} - 9d_5$	21 510,98		
8	4642,148	21 535,74	$2p_{10} - 9d_3$	21 535,83		56
1	4640,75	21 542,23				
6	4726,78	21 607,27	$2p_{10} - 8s_5$	21 607,30		
4	4625,46	21 613,44	$2p_{10} - 8s_4$	21 613,36		
0	4615,15	21 661,72				
0	4611,75	21 677,69				
1	4598,78	21 738,82				
0	4597,20	21 746,30				
3	4587,21	21 793,66	$2p_{10} - 10d_6$	21 793,55		
4	4586,610	21 796,50	$2p_{10} - 10d_5$	21 796,50		

Intensität	λ Int. Å.E.	$\nu_{vac.}$	Kombination	$\nu_{ber.}$	Beobachter	Bemerkungen
4	4584,958	21 804,37	$2p_{10} - 7s''_1$	21 804,37		
1	4571,10	21 870,46				
2	4569,69	21 877,21	$2p_{10} - 9s_5$	21 877,26		
1	4568,64	21 882,24	$2p_{10} - 9s_4$	21 882,20		
2	4564,82	21 900,55				
5	4554,319	21 951,05	$2p_{10}$ $7s''''_1$	21 951,05		
1	4546,39	21 989,52				
6	4544,746	21 997,39				
5	4541,60	22 012,52	$2p_{10} - 11d_6$	22 012,60		
00	4540,40	22 018,34				
5	4534,78	22 045,62				
0	4534,46	22 047,18				
0d	4523,35	22 101,34	$2p_{10} - 6s_8$?	22 100,88		
2d	4509,87	22 167,40				
0	4507,45	22 179,20	$2p_{10} - 12d_5$			
2	4505,16	22 190,57				
1	4498,17	22 225,04				
0d	4497,79	22 226,92				
3	4480,87	22 310,85				
3	4479,31	22 318,63				
3	4474,72	22 341,52				
1d	4468,68	22 371,72				
0	4461,85	22 405,96				
3	4461,46	22 407,92				
4	4460,53	22 412,60				
2	4456,61	22 432,31				
2	4448,88	22 471,27				
3	4445,84	22 486,65	$2p_{10} - 8s''$	22 486,65	M.	
0	4439,48	22 518,86				
1	4435,15	22 540,85				
1	4404,75	22 696,40				
1	4385,58	22 795,61				
1	4385,09	22 798,16				
1	4383,48	22 806,53				
3	4368,36	22 885,48				
0	4367,83	22 888,26				
5	4310,47	23 192,82				
3	4299,24	23 253,41				
5	4294,97	23 276,52				
3	4289,09	23 308,43				
3	4271,24	23 405,84				
2	4265,52	23 437,23				
3	4258,59	23 475,36				
4	4254,95	23 495,45				
2	4250,41	23 520,55				
5	4249,37	23 526,30				
5	4243,57	23 558,47				
0	4241,09	23 572,23				
1	4239,82	23 579,29				
1	4179,56	23 919,24				
5	4176,33	23 937,74				
4	4175,40	23 943,07				
2	4168,70	23 981,55				
2	4168,41	23 983,23				
5	4152,54	24 074,89				

Tabelle 6.

		$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$
	$\Delta\nu$	1226,21	206,71	157,99	77,43	816,74
Nr.	j	0	1	2	1	0
1	0					
2	1	*9 928,73*	*11 156,58*	(0) 11 361,55	(0) 11 519,43	(0) 11 597,10
3	2		(1) 11 410,21	(0) 11 616,83	(0) 11 774,91	
3a	3			(2) 11 923,20		
4	2		*11 948,49*	*12 155,21*	(0) 12 313,21	
5	2		(0) 12 186,69	(2) 12 393,44	(0) 12 551,48	
6	1		*12 263,72*	*12 470,43*	(1) 12 628,42	(4) 12 705,90
7	1		(1) 12 351,32	(1) 12 558,16	(1) 12 716,04	(0) 12 793,45
8	2		(2) 13 104,48	(3) 13 311,17	(3) 13 469,28	
9	2		(2) 13 122,61	*13 329,38*	(6) 13 487,36	
10	3			(6) 13 463,88		
11	1	*12 289,30*	*13 515,51*	(3) 13 722,22	(1) 13 880,16	(4) 13 957,62
12	0		(3) 13 600,26		(8) 13 964,92	
13	1	(1) 12 438,70	(8) 13 664,91	(10) 13 871,63	(8) 14 029,65	(6) 14 107,06
14	0		(2) 14 297,78		(2) 14 662,46	
15	1	(0) 13 210,15	(1) 14 436,46	(8) 14 643,17	(4) 14 801,31	(10) 14 878,62
16	2		(2) 14 590,56	(10) 14 797,41	(3) 14 955,35	
17	3			(2) 14 870,44		
18	2		(1) 14 785,75	[(0) 14 992,50?]	[(3) 15 150,42]	
19	3			*15 040,00*		
20	2		(1) 14 943,76	(3) 15 150,42	(0) 15 308,49	
21	1	(1) 13 756,67	*14 982,99*	*15 189,70*	(4) 15 347,69	(4) 15 425,11
22	1	*13 791,61*	(3) 15 017,91	*15 224,62*	(3) 15 382,50	(7) 15 459,91
23	2		(7) 15 876,51	(9) 16 083,22	(9)* 16 241,86	
24	1	(2) 14 745,52	(0) 15 971,54	(2) 16 178,30	(1) 16 336,23	(5) 16 413,78
25	2		*16 009,07*	(4) 16 215,83	(9) 16 373,78	
26	0		(3) 16 012,52		[(7) 16 376,57?]	
27	3			(10) 16 267,78		
28	3			(3) 16 484,17		
29	1		(4) 16 312,14		(1) 16 676,90	
30	1		(0) 16 319,31			(1) 16 761,34
31	2		(0) 16 330,39	(0) 16 537,10	(1) 16 695,12	
32	3			(10)* 16 542,90		
33	0		(7) 16 376,57		(1) 16 741,33	
34	1	(1) 15 159,60	(3) 16 385,80	(5) 16 592,54	(0) 16 750,53	(1) 16 827,93
35	2		(0) 16 406,86	(0) 16 613,52		
36	1	(1) 15 213,36	(2) 16 439,50	(2) 16 646,14	(3) 16 804,16	
36a	0		17 030,31		17 395,03	

Anmerkung: Ein Stern hinter der Intensitätsangabe bedeutet, daß die betreffende Linie auch noch als

6.

$^2p_6$	$^2p_7$	$^2p_8$	$^2p_9$	$^2p_{10}$		Terme
86,74	150,29	469,99	154,50	1360,65		
2	1	2	3	1	Termgröße	
	(1) 12425,00			(10) 14409,97	8599,40	$4\,d_6$
(2) 12413,82	(0) 12564,08	(3) 13034,14		(10) 14549,30	8460,07	$4\,d_5$
(6) 12669,02	(1) 12819,42	*13289,29*	(5) 13443,94	(20) 14804,52	8204,85	$4\,d_3$
(3) 12975,30		(10) 13595,86	(5) 13750,13		7898,59	$4\,d_4$
(0) 13207,32	(6) 13357,74	(2) 13827,59	(1) 13982,00		7666,55	$4\,d_1''$
(6) 13445,60	(10) 13595,86	(10) 14065,76	(10) 14220,32	(30) 15580,99	7428,39	$3\,s_5$
(6) 13522,64	(10) 13672,93	(8) 14142,92		(10) 15658,08	7351,29	$3\,s_4$
(0) 13610,33	(1) 13760,40			(1) 15745,67	7263,70	$4\,d_2$
(7) 14363,39	(10) 14513,65	(1) 14983,66	(1) 15138,12	(10) 16498,77	6510,60	$4\,s_1''''$
(7) 14381,49	(8) 14531,75	(10) 15001,82	(4) 15156,30	(8) 16516,91	6492,46	$4\,s_1''$
(7) 14515,90		(8) 15136,21	(8) 15290,71		6357,99	$4\,s_1'''$
(10) 14774,49	(3) 14924,71	(6) 15394,65		(10) 16909,80	6099,53	$4\,s_1'$
	(10) 15009,44			(7) 16994,49	6014,82	$3\,s_3$
(10) 14923,82	(4) 15074,16	(6) 15544,02		(6) 17059,23	5950,13	$3\,s_2$
	(7) 15706,86			(30) 17691,98	5317,39	$5\,d_6$
(8) 15695,28	(4) 15845,65	(6) 16315,68		(40) 17830,74	5178,63	$5\,d_5$
(8) 15849,37	(6) 15999,68	*16469,57*	(3) 16624,16	(10) 17984,80	5024,56	$5\,d_3$
(3) 15922,62		(10)* 16542,90	(5) 16697,42		4951,29	$5\,d_4$
(2) 16044,59	(10) 16194,83	(4) 16664,84	(1) 16819,35	(3) 18180,09	4829,28	$5\,d_1''$
(10) 16092,10		(2) 16712,48	(3) 16866,91		4781,81	$5\,d_1'$
(10) 16202,50	(4) 16352,80	(5) 16822,81	(9) 16977,29	(10) 18337,96	4671,41	$4\,s_5$
(9)* 16241,86	(9) 16392,10	(8) 16862,10		(10) 18377,36	4632,01	$4\,s_4$
(0) 16276,71	(1) 16426,99	(2) 16896,98		(4)* 18412,15	4597,22	$5\,d_2$
(6) 17135,38	(5) 17285,73	(3) 17755,69	(6) 17910,31	(15) 19270,81	3738,54	$5\,s_1''$
(5) 17230,42		(5) 17850,83		(10) 19365,86	3643,51	$6\,d_5$
(4) 17267,93	(10) 17418,23	(10) 17888,33	(5) 18042,61	*19403,26*	3605,97	$5\,s_1''''$
	(4) 17421,64			(8) 19406,82	3602,55	$6\,d_6$
(7) 17319,88		(10) 17940,15	(9) 18094,76		3554,04	$5\,s_1'''$
(6) 17536,36		(10) 18156,61	(4) 18311,25		3337,54	$6\,d_4$
(8) 17570,94	(6) 17721,38			(8) 19706,41	3302,90	$5\,s_1'$
(4) 17577,86	(7)* 17728,39	(4)* 18198,32		(2) 19713,33	3296,04	
(5) 17589,21	(6) 17739,62	(6) 18209,46	(4) 18364,16	(2) 19724,65	3284,72	$6\,d_1''$
(10) 17594,88		(1) 18215,00	(10) 18369,76		3279,03	$6\,d_1'$
	(6) 17785,79			(8) 19770,92	3238,44	$4\,s_3$
(2) 17644,82	(6)* 17795,10	(10) 18264,98		(9) 19780,10	3229,37	$4\,s_2$ od. $5\,s_4$
(10) 17665,67	(4) 17816,09	(6) 18286,07	(10) 18440,46	(10) 19801,13	3208,24	$5\,s_5$
(8) 17698,41	(6) 17848,76	(8) 18318,77		(3) 19833,75	3175,70	$6\,d_2$
				20424,60	2584,77	$7\,d_6$

andere Kombination auftritt und doppelt sein müßte.

		$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$
	$\Delta\nu$	1226,21	206,71	157,99	77,43	816,7
Nr.	j	0	1	2	1	0
37	1			(2) 17 265,16	(2) 17 422,98	(0) 17 500,69
38	2		(1) 17 107,60	(5) 17 314,23		
39	3			(2) 17 359,80		
40	2				(0) 17 560,26	
41	3					
42	2				(0)* 17 639,89	
43	1				(0) 17 651,10	(7)* 17 728,39
44	1				(2) 17 656,71	(4) 17 734,11
45	2		(8) 17 570,11	(6) 17 776,77	(2) 17 934,83	
46	2		(0) 17 617,11	(4) 17 823,87	(8) 17 981,86	
47	1	(5) 16 413,78	(0)* 17 639,89	(1) 17 846,30	(3) 18 004,07	(5) 18 081,67
48	3			(10) 17 860,30		
49	3			(3) 17 979,92		
50	1					(3) 18 232,07
51	2			(1) 18 040,78	(4)* 18 198,32	
52	1		(2) 17 835,48	(5)* 18 042,61	(0) 18 200,27	
53	0		(4) 17 838,31		(5) 18 203,06	
54	2		(4) 17 856,98	(6) 18 063,64	(4) 18 221,61	
55	1		(2) 18 098,79			
56	1			(3) 18 348,22	(0) 18 506,26	(0) 18 583,87
57	3			(6) 18 391,36		
58	2			(0) 18 419,96		
59	1				(0)* 18 583,68	
59a	3					
60	1			(8) 18 695,58		
61	3			(6) 18 799,81		
62	3			(0) 18 873,69		
63	0		(2) 18 706,40		(1) 19 070,92	
64	2 od 3					
65	1		(3) 18 715,16	(4)* 18 921,85	(1) 19 079,73	
66	2		(5) 18 410,18	(2) 18 616,91	(2) 18 774,84	
67	1		(0) 18 402,29	(0) 18 608,87	(0) 18 766,84	(0) 18 844,31
68	1		(2) 18 116,83	(2) 18 323,33	(0) 18 481,43	(0) 18 558,78
69	2		[(6)* 17 795,10?]	(1) 18 002,00	(3) 18 159,68	
70	2		(5) 18 556,78	(4) 18 763,49	(4)* 18 921,85	
71	2		(1) 18 436,40	(0) 18 642,92		
72	2					
73	2					
74	1		(1) 17 786,58		(2) 18 151,60	

$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$		Terme
16,74	150,29	469,99	154,50	1360,65		
2	1	2	3	1	Termgröße	
(3) 18317,49	(3) 18467,83	(4) 18937,55		(15) 20452,78	2556,59	$7d_5$
(7) 18366,42	(4) 18516,78		(4) 19141,15	(15) 20501,80	2507,57	$7d_3$
(4)* 18412,15		(9) 19032,21	(8) 19186,73		2461,97	$7d_4$
(3) 18454,54	(10) 18604,70	(6) 19074,69	(1) 19229,48?	(0)* 20590,02	2419,35	$7d_1$
(10) 18477,56		(2) 19097,85	(6) 19252,38		2396,35	$7d'_1$
(8) 18534,08	(4) 18684,38	(5) 19154,34	(5) 19308,84	(10) 20669,53	2339,84	$6s_5$
(5) 18545,26	(8) 18695,45	(6) 19165,42		(6) 20680,61	2328,75	$6s_4$
(5) 18550,83	(4) 18701,05	(8) 19170,99		(3) 20686,22	2323,11	$7d_2$
(8) 18828,84	(1) 18979,14		(2) 19603,78	(10)* 20964,35	2045,03	$6s''_1$
(2) 18875,80	(6) 19026,11	(6) 19496,20			1998,09	$6s''''_1$
(4) 18898,35	(0)* 19048,18	(2) 19518,66		(10) 21033,75	1975,62	$8d_5$
(6) 18912,36		(6) 19532,69	(5) 19687,28		1961,50	$6s'''_1$
19031,96		(6) 19652,16	(1) 19807,07		1842,03	$8d_4$
(0)* 19048,18	(3) 19198,96	(4)* 19668,96		(2) 21184,04	1825,33	
(4) 19092,48			(6) 19867,19	(6) 21227,76	1781,51	$7s_5$
	(4) 19244,80	(5) 19714,54		(4) 21229,64	1779,56	$8d_2$ od. $7s_4$
	(2) 19247,57			(2) 21232,45	1776,97	$5s_3$
(5) 19115,67		(2) 19735,99		(1) 21250,99	1758,19	$5s_2$
	(0) 19507,84			(5) 21492,96	1516,41	$9d_6$
(4) 19400,37	(0) 19550,65			(8) 21535,74	1473,63	
(4) 19443,00		(0) 20063,42	(3) 20217,64		1430,78	$9d'_1$
(1) 19471,94	(0) 19622,25	(1) 20092,37	(6) 20246,63	(6) 21607,27	1402,07	$8s_5$
(0) 19477,85	(3) 19628,10	(4) 20098,22		(4) 21613,44	1396,01	$8s_4$
(2) 19719,71		(0) 20340,09	(0) 20494,76		1154,08	$10d'_1$
(0) 19746,74	(0) 19896,94	(4) 20367,07		(1) 21882,24	1127,17	$9s_4$
(2) 19851,99		(6) 20472,38	(3) 20626,73		1021,97	$7s'''_1$
(2) 19925,70		(0u) 20545,42	(1) 20700,44		948,33	$11d'_1$
	(0) 20115,53				908,49	$6s_3$
(4) 20189,26	(0) 20340,09	(3) 20809,76	[(10)* 20964,35?]		684,65	$13d_4$
(0) 19973,94		(0) 20594,26			899,88	$6s_2$
(4)* 19668,96	(1) 19819,43		(0) 20443,83	(4) 21804,37	1205,00	$7s''_1$
(0) 19661,03		(2d) 20281,79		(4) 21796,50	1212,87	$10d_5$
(3) 19375,44	(0) 19525,79	(0) 19995,84		(7) 21510,98	1498,39	$9d_5$
(2) 19054,09	(3) 19204,06	(3) 19674,00		(1) 21189,06	1820,18	$8d''_1$
(0) 19816,17	(1) 19966,13		(0)* 20590,02	(5) 21951,05	1058,32	$7s''''_1$
(0) 19694,78		(10) 20315,25	(3) 20469,90	(4) 21831,25?	1178,80	$10d_3$
(2) 19741,78	(0) 19892,03	(1) 20362,13	(4) 20516,66	(2) 21877,21	1132,11	$9s_5$
(0) 19940,72			(2) 20715,45		933,25	$10s_5$
(5) 19045,24	(3) 19195,76			(5) 21180,81	1828,56	$6s'_1$

II. Nebenserien $2p_i - ms_2$. $A = 1423{,}20$.

Grenzen: $2p_1 = 18388{,}83$, $2p_2 = 19615{,}04$, $2p_3 = 19821{,}76$, $2p_4 = 19979{,}75$, $2p_5 = 20057{,}17$, $2p_6 = 20873{,}91$, $2p_7 = 21024{,}20$, $2p_8 = 21494{,}19$, $2p_{10} = 23009{,}37$.

Komb.	m	1	2	3	4	5	6
$p_1 s_2$	λ	7 503,868		8 037,22	6 594,66		
	ν	13 322,792		12 438,70	15 159,62		
	ms_2	31 711,62		5 950,13	3 229,21		
$p_2 s_2$	λ	8 265,524		7 316,00	6 101,16	5 598,50	5 341,78
	ν	12 096,585		13 664,91	16 385,80	17 856,98	18 715,16
	ms_2	31 711,62		5 950,13	3 229,24	1 758,06	899,88
$p_3 s_2$	λ	8 408,213		7 206,986	6 025,14	5 534,45	*5 283.43
	ν	11 889,863		13 871,63	16 592,54	18 063,64	18 921,85
	ms_2	31 711,62		5 950,13	3 229,22	1 758,12	899,91
$p_4 s_2$	λ	8 521,442		7 125,80	5 968,31	5 486,47	5 239,71
	ν	11 731,880		14 029,65	16 750,53	18 221,56	19 079,73
	ms_2	31 711,63		5 950,10	3 229,22	1 758,19	900,02
$p_5 s_2$	λ			7 086,70	5 940,86		
	ν			14 107,06	16 827,93		
	ms_2			5 950,11	3 229,24		
$p_6 s_2$	λ	9 224,50		6 698,85	5 665,82	5 229,86	5 075,13
	ν	10 837,72		14 923,82	17 644,82	19 115,67	19 973,94
	ms_2	31 711,63		5 950,09	3 229,09	1 758,24	899,97
$p_7 s_2$	λ	9 354,04		6 632,04	5 617,97		
	ν	10 687,73		15 074,36	17 795,10		
	ms_2	31 711,93		5 949,84	3 229,10		
$p_8 s_2$	λ	9 784,46		6 431,57	5 473,44	5 065,48	4 854,37
	ν	10 217,49		15 544,02	18 264,98	19 735,99	20 594,26
	ms_2	31 711,68		5 950,17	3 229,21	1 758,20	899,93
$p_{10} s_2$	λ	11 590?		5 860,312	5 054,18	4 704,35	
	ν	*8 702,22*		17 059,23	19 780,10	21 250,99	
	ms_2	—		5 950,14	3 229,27	1 758,38	
	ms_2	31 711,62	12 228,2	5 950,13	3 229,21	1 758,19	899,88
	$ms_2 + A$	33 134,82	13 651,4	7 373,33	4 652,41	3 181,39	2 323,08
	$m_{eff.}$	1,819 83	2,835 21	3,857 82	4,856 63	5,873 08	6,8729

II. Nebenserien $2p_i - ms_3$. $A = 1423{,}20$.

Grenzen: $2p_2 = 19615{,}04$, $2p_4 = 19979{,}75$, $2p_7 = 21024{,}20$, $2p_{10} = 23009{,}37$.

$p_2 s_3$	λ	7 724,210		7 350,78	6 104,60	5 604,36	5 344 28
	ν	12 942.749		13 600,26	16 376,57	17 838,31	18 706,40
	ms_3	32 557,79		6 014,78	3 238,47	1 776,73	908,64
$p_4 s_3$	λ	7 948,176		7 158,83	5 971,59	5 492,06	5 242,13
	ν	12 578.042		13 964,92	16 741,33	18 203,06	19 070,92
	ms_3	32 557,79		6 014,83	3 238,42	1 776,69	908.83
$p_7 s_3$	λ	8 667,94		6 660,64	5 620,89	5 194,02	4 969,88
	ν	11 533,60		15 009,44	17 785,79	19 247,57	20 115,62
	ms_3	32 557,80		6 014,76	3 238,41	1 776,63	908,58
$p_{10} s_3$	λ	10 640		5 882,625	5 056,53	4 708,46	4 523,35
	ν	*9 548,38*		16 994,49	19 770,92	21 232,45	22 101,34
	ms_3	—		6 014,88	3 238,45	1 776,97	908.08
	ms_3	32 557,79		6 014,82	3 238,44	1 776,73	908,49
	$ms_3 + A$	33 980,99	etwa 13 800	7 438,02	4 661,64	3 199.93	2 331,69
	$m_{eff.}$	1,797 03	etwa 2,822	3,841 00	4,851 82	5,856 04	6,860 23

II. Nebenserien $2p_i - ms_4$.

Grenzen: $2p_1 = 18\,388{,}83$, $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_5 = 20\,057{,}17$,
$2p_6 = 20\,873{,}91$, $2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$p_1 s_4$	λ	6 677,282			7 267,20	6 594,66				
	ν	14 972,03		*11 037,54*	13 756,67	15 159,60				
	$m s_4$	33 360,86			4 632,16	3 229,21				
$p_2 s_4$	λ	7 272,935			etwa 6 672,42	6 101,16		5 605,25		
	ν	13 745,81		*12 263,75*		16 385,80		17 835,48		
	$m s_4$	33 360,85			[1])	3 229,24		1 779,56		
$p_3 s_4$	λ	7 383,978			6 581,60	6 025,14				
	ν	13 539,110		*12 470,47*	15 189,69	16 592,54				
	$m s_4$	33 360,87			4 632,07	3 229,22				
$p_4 s_4$	λ	7 471,18		7 916,47	6 513,84	5 968,31	5 663,80	5 492,90		
	ν	13 381,08		12 628,42	15 347,69	16 750,53	17 651,10	18 200,27		
	$m s_4$	33 360,83		7 351,33	4 632,06	3 229,27	2 328,65	1 779,48		
$p_5 s_4$	λ	7 514,650		7 868,19	6 481,15	5 940,86	* 5 639,11			
	ν	13 303,69		12 705,90	15 425,11	16 827,93	17 728,39			
	$m s_4$	33 360,86		7 351,27	4 632,06	3 229,24	2 328,78			
$p_6 s_4$	λ	8 006,157		7 392,97	6 155,23	5 665,82	5 390,72		5 132,61	5 062,72
	ν	12 486,951		13 522,64	16 241,86	17 644,82	18 545,26		19 477,85	19 746,74
	$m s_4$	33 360,86		7 351,27	4 632,05	3 229,09	2 328,65		1 396,06	1 127,17
$p_7 s_4$	λ	8 103,692		7 311,71	6 098,807	5 617,97	5 347,412	5 194,77	5 093,32	5 024,50
	ν	12 336,664		13 672,93	16 392,10	17 795,10	18 695,45	19 244,80	19 628,10	19 896,94
	$m s_4$	33 360,86		7 351,27	4 632,10	3 229,21	2 328,75	1 779,40	1 396,10	1 127,26
$p_8 s_4$	λ	8 424,650		7 068,73	5 928,818	5 473,44	5 216,28	5 070,99	4 974,18	4 908,52
	ν	11 866,68		14 142,92	16 862,10	18 264,98	19 165,42	19 714,54	20 098,22	20 367,07
	$m s_4$	33 360,87		7 351,27	4 632,09	3 229,27	2 328,77	1 779,65	1 395,97	1 127,12
$p_{10} s_4$	λ	9 657,90		6 384,719	5 439,97	5 054,18	4 834,10	4 709,08	4 625,46	4 568,64
	ν	10 351,37		15 658,08	18 377,36	19 780,10	20 680,61	21 229,64	21 613,44	21 882,24
	$m s_4$	33 360,74		7 351,29	4 632,01	3 229,27	2 328,76	1 779,73	1 395,93	1 127,13
	$m s_4$	33 360,86	13 463,6	7 351,29	4 632,09	3 229,21	2 328,75	1 779,56	1 396,01	1 127,17
	$m_{eff.}$	1,813 366	2,854 92	3,863 60	4,867 27	5,829 43	6,864 56	7,852 68 vgl. a. $2p_i - 8d_2$	8,866 04	9,866 87

[1]) Auf einer Aufnahme vorhanden. Wegen der Lage am Rande der Platte Messung unsicher ($J = 0$, $\lambda = 6672{,}2$).

II. Nebenserien $2p_i - ms_5$.

Grenzen: $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_6 = 20\,873{,}91$,
$2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$p_2 s_5$	λ	6 965,431		8 203,42	6 689,91	6 093,33						
	ν	14 352,655		12 186,69	14 943,76	16 406,86						
	ms_5	33 967,70		7 428,39	4 671,28	3 208,18						
$p_3 s_5$	λ	7 067,218		8 066,57	6 598,66	6 017,53		5 541,46	5 427,39			
	ν	14 145,942		12 393,44	15 150,42	16 613,52		18 040,78	18 419,96			
	ms_5	33 967,70		7 428,32	4 671,34	3 208,24		1 780,98	1 401,80			
$p_4 s_5$	λ	7 147,18		7 965,00	6 530,52	*5 960,7*	5 667,40	*5 493,49				
	ν	13 987,95		12 551,48	15 308,49		17 639,89	18 198,32				
	ms_5	33 967,70		7 428,27	4 671,26		2 339,86	1 781,43				
$p_6 s_5$	λ	7 635,107		7 435,33	6 170,183	5 659,130	5 393,971	5 236,21	5 134,17	5 063,99	5 013,47	
	ν	13 093,792		13 445,60	16 202,50	17 665,67	18 534,08	19 092,48	19 471,94	19 741,78	19 940,72	
	ms_5	33 967,70		7 428,31	4 671,41	3 208,24	2 339,83	1 781,43	1 401,97	1 132,13	933,19	
$p_7 s_5$	λ	7 723,759		*7 353,316	6 113,47	5 611,35	5 350,58	5 195,29	5 094,84	5 025,74		
	ν	12 943,50		13 595,68	16 352,80	17 816,09	18 684,38	19 242,86	19 622,25	19 892,03		
	ms_5	33 967,70		7 428,52	4 671,40	3 208,11	2 339,82	1 781,34	1 401,95	1 132,17		
$p_8 s_5$	λ	8 014,785		7 107,496	5 942,668	5 467,13	5 219,30	*5 071,30	4 975,66	4 909,71		
	ν	12 473,51		14 065,78	16 822,81	18 286,07	19 154,34	19 713,33	20 092,20	20 362,13		
	ms_5	33 967,70		7 428,41	4 671,38	3 208,12	2 339,85	1 781,86	1 401,99	1 132,06		
$p_9 s_5$	λ	8 115,310		7 030,250	5 888,591	5 421,356	5 177,535	5 032,025	4 937,718	4 872,73	4 825,97	4 791,15
	ν	12 319,001		14 220,32	16 977,29	18 440,46	19 308,85	19 867,19	20 246,63	20 516,66	20 715,45	20 866,00
	ms_5	33 967,70		7 428,38	4 671,41	3 208,24	2 339,85	1 781,51	1 402,07	1 132,04	933,25	782,70
$p_{10} s_5$	λ	9 122,98		6 416,307	5 451,657	5 048,813	4 836,691	4 709,50	4 628,78	4 569,69		
	ν	10 958,32		15 580,99	18 337,96	19 801,13	20 699,53	21 227,76	21 607,27	21 877,21		
	ms_5	33 967,77		7 428,38	4 671,41	3 208,24	2 339,84	1 781,61	1 402,10	1 132,16		
	ms_5	33 967,70	etwa 13 700	7 428,39	4 671,41	3 208,24	2 339,84	1 781,51	1 402,07	1 132,11	933,22	782,70
	$meff$	1,797 385		3,843 49	4,846 74	5,848 45	6,848 27	7,848 38	8,846 86	9,845 32	10,843 81	11,840 67

I. Nebenserien $2p_i - m d_2$.

Grenzen: $2p_1 = 18\,388{,}83$, $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_5 = 20\,057{,}17$, $2p_6 = 20\,873{,}91$, $2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9
$p_1 d_2$	λ				6 571,37			Vgl. die Kombinationen $2p_i - 8s_4$ und $2p_i - 9s_4$
	ν		11 125,13		15 213,36			
	$m d_2$				3 175,47			
$p_2 d_2$	λ		8 094,08	6 656,88	6 081,23		5 605,25	
	ν		12 351,32	15 017,91	16 439,50		17 835,48	
	$m d_2$		7 263,72	4 597,13	3 175,54		1 779,56	
$p_3 d_2$	λ		7 960,76	6 566,52	6 005,74			
	ν		12 558,16	15 224,54	16 646,14			
	$m d_2$		7 263,60	4 597,22	3 175,62			
$p_4 d_2$	λ		7 861,92	6 499,10	5 949,26	5 662,00	5 492,90	
	ν		12 716,04	15 382,50	16 804,16	17 656,71	18 200,27	
	$m d_2$		7 263,71	4 597,25	3 175,59	2 323,04	1 779,48	
$p_5 d_2$	λ		7 814,35	6 466,56		5 637,29		
	ν		12 793,45	15 459,91	*16 881,64*	17 734,11		
	$m d_2$		7 263,72	4 597,26		2 323,06		
$p_6 d_2$	λ		7 345,34	6 142,05	5 648,66	5 389,10		
	ν		13 610,33	16 276,63	17 698,41	18 550,83		
	$m d_2$		7 263,58	4 597,28	3 175,50	2 323,08		
$p_7 d_2$	λ		7 265,23	6 085,86	5 601,08	5 345,81	5 194,77	
	ν		13 760,40	16 426,99	17 848,76	18 701,05	19 244,80	
	$m d_2$		7 263,80	4 597,21	3 175,44	2 323,15	1 779,40	
$p_8 d_2$	λ		7 025,23	5 916,58	5 457,37	5 214,768	5 070,99	
	ν		14 230,49	16 896,98	18 318,77	19 170,99	19 714,54	
	$m d_2$		7 263,70	4 597,21	3 175,42	2 323,20	1 779,65	
$p_{10} d_2$	λ		6 349,20	5 429,69	5 040,51	4 832,79	4 709,08	
	ν		15 745,67	18 412,15	19 833,75	20 686,22	21 229,64	
	$m d_2$		7 263,70	4 597,22	3 175,62	2 323,15	1 779,73	
	$m d_2$	12 961,6	7 263,70	4 597,22	3 175,53	2 323,11	1 779,56	
	$m_{\text{eff.}}$	2,909 68	3,886 83	4,885 70	5,878 49	6,872 89	7,852 68	

I. Nebenserien $2p_i - m d'_1$.

Grenzen: $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_6 = 20\,873{,}91$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$.

Kom.	m	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$p_3 d'_1$	λ				*6 043,224		5 552,76	5 435,83		5 296,91
	ν			15 039,95	16 542,90		18 004,07	18 391,36		18 873,69
	$m d'_1$				3 278,86		1 817,69	1 430,40		948,07
$p_6 d'_1$	λ			6 212,507	5 681,900	5 410,470	5 246,24	5 141,81	5 069,66	5 017,25
	ν			16 092,10	17 594,88	18 477,56	19 055,98	19 443,00	19 719,71	19 925,70
	$m d'_1$			4 781,81	3 279,03	2 396,35	1 817,93	1 430,91	1 154,20	948,21
$p_8 d'_1$	λ			5 981,90	5 488,46	*5 234,74		4 982,81	4 915,03	4 865,91
	ν			16 712,48	18 215,00	19 097,85		20 063,42	20 340,09	20 545,42
	$m d'_1$			4 781,71	3 279,19	2 396,34		1 430,77	1 154,10	948,77
$p_9 d'_1$	λ			5 927,13	5 442,22	5 192,72	5 041,23	4 944,80	4 877,96	4 829,47
	ν			16 866,91	18 369,76	19 252,38	19 830,92	20 217,64	20 494,76	20 700,44
	$m d'_1$			4 781,79	3 278,94	2 396,32	1 817,78	1 431,06	1 153,94	948,26
	$m d'_1$			4 781,81	3 279,03	2 397,35	1 817,83	1 430,78	1 154,08	948,33
	$m_{\text{eff.}}$			4,790 47	5,784 97	6,767 04	7,769 58	8,757 65	9,751 16	10,757 08

Ferner: $2p_6 - 12 d'_1 = 20\,078{,}57$ $(\lambda = 4979{,}05)$
$2p_9 - 12 d'_1 = 20\,853{,}16$ $(\lambda = 4794{,}10)$
$\Big\}$ $12 d'_1 = 795{,}34$; $m_{\text{eff.}} = 11{,}7462$

und $2p_6 - 13 d'_1 = 20\,197{,}87$ $(\lambda = 4949{,}64)$ $\quad 13 d'_1 = 676{,}04$; $m^{\text{eff.}} = 12{,}741$.

I. Nebenserien $2p_i - md''_1$.

Grenzen: $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_6 = 20\,873{,}91$,
$2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9	10
$p_2 d''_1$	λ				6 121,86				
	ν				16 330,39				
	md''_1				3 284,65				
$p_3 d''_1$	λ				6 045,34		5 553,40		
	ν				16 537,10		18 002,00		
	md''_1				3 284,66		1 819,76		
$p_4 d''_1$	λ		8 119,13	*6 598,66	5 988,11	5 693,10	5 505,18		
	ν		12 313,21	15 150,42	16 695,12	17 560,26	18 159,68		
	md''_1		7 666,54	4 829,33	3 284,63	2 419,49	1 820,07		
$p_6 d''_1$	λ		7 569,48	6 230,91	5 683,73	5 417,22	5 246,76		
	ν		13 207,32	16 044,59	17 589,21	18 454,54	19 054,09		
	md''_1		7 666,59	4 829,32	3 284,70	2 419,37	1 819,82		
$p_7 d''_1$	λ		7 484,24	6 173,100	5 635,54	5 373,493	5 205,79	5 104,74	5 034,25
	ν		13 357,74	16 194,83	17 739,62	18 604,70	19 204,06	19 584,20	19 858,40
	md''_1		7 666,46	4 829,37	3 284,58	2 419,50	1 820,14	1 440,00	1 165,80
$p_8 d''_1$	λ		7 229,93	5 999,00	5 490,13	5 241,096	5 081,44	4 985,09	4 917,85
	ν		13 827,59	16 664,84	18 209,46	19 074,69	19 674,00	20 054,07	20 328,43
	md''_1		7 666,60	4 829,35	3 284,73	2 419,50	1 820,19	1 440,12	1 165,76
$p_9 d''_1$	λ		7 150,01	5 943,89	5 443,88	5 198,96			
	ν		13 982,15	16 819,35	18 364,16	19 229,48			
	md''_1		7 666,55	4 829,35	3 284,54	2 419,22			
$p_{10} d''_1$	λ		6 515,94	5 499,00	5 068,39	4 855,37	4 718,10		
	ν		15 342,75	18 180,09	19 724,65	20 590,02	21 189,06		
	md''_1		7 666,62	4 829,28	3 284,72	2 419,35	1 820,31		
	md''_1		7 666,55	4 829,28	3 284,65	2 419,50	1 820,18	1 440,06	1 165,78
	$m_{\text{eff.}}$		3,783 32	4,766 87	5,780 02	6,734 59	7,764 56	8,729 39	9,7022

I. Nebenserien $2p_i - m d_4$. Grenzen: $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_6 = 20\,873{,}91$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$.

Komb	m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$p_3 d_4$	λ		8 384,73	6 722,90	6 064,75	5 758,84	5 560,22	$\lambda_{ber.}$ 5 444,4					
	ν		11 923,20	14 870,44	16 484,17	17 359,80	17 979,92	*18 362,30*					
	$m d_4$		7 898,56	4 951,32	3 337,59	2 461,96	1 841,84	—					
$p_6 d_4$	λ		7 704,83	6 278,64	5 700,86	5 429,69	ber.:	$\lambda_{ber.}$ 5 194,35					
	ν		12 975,30	15 922,62	17 536,36	18 412,15	19 031,88	*19 414,35*					
	$m d_4$		7 898,61	4 951,29	3 337,55	2 461,76	[1])	—					
$p_8 d_4$	λ		*7 353,316	*6 043,224	5 506,11	*5 252,795	5 087,087	4 989,945	[2]) 4 921,042	4 867,84	4 832,38	4 804,33	4 782,35
	ν		13 595,86	16 542,90	18 156,61	19 032,21	19 652,16	20 034,73	20 315,25	20 537,27	20 687,97	20 809,76	20 904,40
	$m d_4$		7 898,33	4 951,29	3 337,58	2 461,98	1 842,03	1 459,46	1 178,94	956,92	806,22	684,43	589,79
$p_9 d_4$	λ		7 270,66	5 987,289	5 459,61	5 210,488	5 047,30	4 951,75	4 883,86	4 831,52	4 796,57		
	ν		13 750,13	16 697,42	18 311,25	19 186,73	19 807,07	20 189,26	20 469,90	20 691,65	20 842,43	—	—
	$m d_4$		7 898,57	4 951,28	3 337,45	2 461,97	1 841,63	1 459,44	1 178,80	957,05	806,27		
	$m d_4$		7 898,59	4 951,29	3 337,54	2 461,97	1 842,03	1 459,46	1 178,94	956,92	806,22	684,43	589,79
	$m_{eff.}$		3,727 34	4,707 77	5,734 04	6,676 25	7,718 37	8,671 18	9,647 80	10,708 69	11,666 68	12,662 21	13,640 35

I. Nebenserien $2p_9 - m d'_4$. Grenze: $2p_9 = 21\,648{,}70$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9
$p_9 d'_4$	λ	13 719,9 [3])	7 372,119	6 032,127	5 495,875	5 221,271	5 060,070	4 956,753
	ν	7 286,7	13 560,89	16 573,32	18 190,42	19 147,11	19 757,08	20 168,89
	$m d'_4$	14 362,0	8 087,81	5 075,38	3 458,28	2 501,59	1 891,62	1 479,81
	$\sqrt{R/m d'_4}$	2,764 18	3,683 48	4,649 86	5,633 05	6,623 17	7,616 53	8,611 35

Komb.	m	10	11	12	13	14	15	16
$p_9 d'_4$	λ	4 886,29	4 835,95	4 798,74	4 770,38	4 748,23	4 730,66	4 716,47
	ν	20 459,73	20 672,71	20 832,99	20 956,85	21 054,61	21 132,80	21 196,28
	$m d'_4$	1 188,97	975,99	815,71	691,85	594,09	515,90	452,42
	$\sqrt{R/m d'_4}$	9,607 02	10,603 55	11,598 62	12,590 89	14,584 50	14,584 50	15,574 11

[1]) $\lambda_{ber.} = 5252{,}88$ konnte neben der starken Linie 5252,795 nicht beobachtet werden. — [2]) Die Glieder $m = 10$ bis $m = 14$ sind bei der Korrektur hinzugefügt worden. — [3]) Messung von F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.

I. Nebenserien $2p_i - m\,d_3$.

Grenzen: $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_6 = 20\,873{,}91$,
$2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9	10
$p_2 d_3$	λ		8 761,68	6 851,86		5 843,74			5 422,55
	ν		11 410,21	14 590,56		17 107,60			18 436,40
	$m\,d_3$		8 204,83	5 024,48		2 507,44			1 178,64
$p_3 d_3$	λ		8 605,84	6 756,10		5 774,00		5 448,61	5 362,48
	ν		11 616,83	14 797,41		17 314,23		18 348,22	18 642,92
	$m\,d_3$		8 204,93	5 024,35		2 507,53		1 473,54	1 178,84
$p_4 d_3$	λ		8 490,30	6 684,73				5 402,08	
	ν		11 774,91	14 955,35				18 506,21	
	$m\,d_3$		8 204,84	5 024,40				1 473,54	
$p_6 d_3$	λ		7 891,10	6 307,662		5 443,21		5 153,11	?5 076,03
	ν		12 669,02	15 849,36		18 366,42		19 400,31	19 694,78
	$m\,d_3$		8 204,89	5 024,55		2 507,49		1 473,60	1 179,13
$p_7 d_3$	λ		7 798,52	6 248,40		5 399,01		5 113,50	
	ν		12 819,42	15 999,68		18 516,78		19 550,66	
	$m\,d_3$		8 204,78	5 024,52		2 507,42		1 473,54	
$p_8 d_3$	λ								
	ν								
	$m\,d_3$								
$p_9 d_3$	λ		7 436,25	6 013,68		5 222,90		4 955,21	4 883,86
	ν		13 443,94	16 624,16		19 141,15		20 175,17	20 469,90
	$m\,d_3$		8 204,76	5 024,54		2 507,55		1 473,53	1 178,80
$p_{10} d_3$	λ		6 752,831	5 558,709		4 876,263		4 642,148	$\lambda_{ber.}$: 4 579,45
	ν		14 804,52	17 984,81		20 501,80		21 535,88	[1]
	$m\,d_3$		8 204,85	5 024,56		2 507,57		1 473,49	
	$m\,d_3$		8 204,85	5 024,56		2 507,57		1 473,54	1 178,80
	$m_{eff.}$		3,657 11	4,673 31		6,615 22		8,629 65	9,648 37

[1]) Fällt mit der Linie des blauen Spektrums 4579,31 nahe zusammen.

I. Nebenserien $2p_f - m d_5$.

Grenzen: $2p_1 = 18\,388{,}83$, $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_5 = 20\,057{,}17$, $2p_6 = 20\,873{,}91$, $2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$p_1 d_5$	λ			7 567,85	6 779,85					
	ν			13 210,15	14 745,52					
	$m d_5$			5 178,68	3 643,31					
$p_2 d_5$	λ			6 925,00	6 259,41		*5 667,40	5 518,20	5 432,60	
	ν			14 436,46	15 971,54		17 639,89	18 116,83	18 402,29	
	$m d_5$			5 178,58	3 643,50		1 975,15	1 498,21	1 212,75	
$p_3 d_5$	λ		8 799,20	6 827,24	6 179,41	5 790,39	5 601,85	5 456,01	5 372,29	
	ν		11 361,55	14 643,17	16 178,30	17 265,16	17 846,30	18 323,33	18 608,87	
	$m d_5$		8 460,21	5 178,59	3 643,46	2 556,50	1 975,46	1 498,43	1 212,89	
$p_4 d_5$	λ		8 678,61	6 754,30	6 119,67	5 737,96	5 552,76	5 409,34	5 327,07	
	ν		11 519,43	14 801,32	16 336,23	17 422,98	18 004,07	18 481.43	18 766,84	
	$m d_5$		8 460,32	5 178,44	3 643,52	2 556,77	1 975,68	1 498,32	1 212,91	
$p_5 d_5$	λ		8 620,43	6 719,20	6 090,76	5 712,48	5 528,93	5 386,79	5 305,17	
	ν		11 597,18	14 878,62	16 413,78	17 500,58	18 081,67	18 558,78	18 844,31	
	$m d_5$		8 459,99	5 178,55	3 643,39	2 556,59	1 975,50	1 498,39	1 212,86	
$p_6 d_5$	λ		8 053,33	6 369,577	5 802,082	5 457,75	5 290,00	5 159,69	5 084,79	
	ν		12 413,82	15 695,28	17 230,42	18 317,49	18 898,35	19 375,44	19 661,03	
	$m d_5$		8 460,09	5 178,63	3 643,49	2 556,32	1 975,56	1 498,47	1 212,88	
$p_7 d_5$	λ		7 957,01	6 309,14	5 751,90	5 413,32	5 248,18	5 120,01		
	ν		12 564,08	15 845,65	17 380,75	18 467,83	19 048,18	19 525,79		
	$m d_5$		8 460,12	5 178,55	3 643,45	2 556,37	1 976,02	1 498,41		
$p_8 d_5$	λ		7 670,05	6 127,38	5 600,43	5 279,05	5 121,88	4 999,65	4 929,16	
	ν		13 034,14	16 315,68	17 850,83	18 937,55	19 518,66	19 995,84	20 281,79	
	$m d_5$		8 460,05	5 178,51	3 643,36	2 556,64	1 975,53	1 498,35	1 212,40	
$p_{10} d_5$	λ		6 871,290	5 606,738	5 162,293	4 887,951	4 752,940	4 647,493	4 586,610	4 541,60
	ν		14 549,30	17 830,74	19 365,85	20 452,78	21 033,75	21 510,98	21 796,50	22 012,60
	$m d_5$		8 460,07	5 178,63	3 643,52	2 556,59	1 975,62	1 498,39	1 212,87	996,85
	$m d_5$	15 285,8	8 460,07	5 178,63	3 643,51	2 556,59	1 975,62	1 498,39	1 212,87	996,85
	$m_{\text{eff.}}$	2,679 35	3,601 53	4,603 27	5,488 00	6,551 54	7,452 85	8,557 79	9,511 90	10,4920

I. Nebenserien $2p_i - md_6$.

Grenzen: $2p_2 = 19615{,}04$, $2p_4 = 19979{,}75$, $2p_7 = 21024{,}20$, $2p_{10} = 23009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9	10	11
							berechnet:			
$p_2 d_6$	λ			6 992,17	6 243,39	5 870,26	5 658,83	5 523,70	5 433,48	
	ν			14 297,78	16 012,52	17 030,31	[3])	18 098,79	18 399,31	
	md_6			5 317,26	3 602,52	2 584,73		1 516,25	1 215,73	
$p_4 d_6$	λ			6 818,26	6 104,60	5 747,18				
	ν			14 662,46	16 376,57	17 395,03				
	md_6			5 317,29	3 603,18	2 584,72				
$p_7 d_6$	λ		8 046,08	6 364,89	5 738,40			5 124,72	5 047,00	4 991,66
	ν		12 425,00	15 706,86	17 421,64	[1])	[2])	19 507,84	19 808,24	20 027,84
	md_6		8 599,20	5 317,34	3 602,56			1 516,36	1 215,96	996,36
$p_{10} d_6$	λ		6 937,666	5 650,708	5 151,40	4 894,69	4 746,82	4 651,39	4 587,21	? 4 541,60
	ν		14 409,97	17 691,98	19 406,82	20 424,60	21 060,85	21 492,96	21 793,66	22 012,52
	md_6		8 599,40	5 317,39	3 602,55	2 584,77	1 948,52	1 516,41	1 215,71	996,85
	md_6		8 599,40	5 317,39	3 602,55	2 584,77	1 948,52	1 516,41	1 215,82	996,85
	$m_{eff.}$		3,572 23	4,542 81	5,519 11	6,515 73	7,504 49	8,5679	9,500 35	10,4920

[1]) $\lambda_{ber.} = 5421{,}68$; fällt in unmittelbare Nähe der Linie 5421,356 ($2p_9 - 5s_5$).

[2]) $\lambda_{ber.} = 5240{,}84$; konnte nicht von der Linie 5241,96 ($2p_8 - 7d_1''$) getrennt werden. Die berechnete Linie gibt Anlaß zu der „Unschärfe nach Violett"!

[3]) Von der Linie 5359,13 überstrahlt!

I. Nebenserien $2p_i - ms'_1$. $A = 1423{,}20$.

Grenzen: $2p_1$, $2p_2$, $2p_3$, $2p_4$, $2p_5$, $2p_6$, $2p_7$, $2p_8$, $2p_{10}$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8
$p_1 s'_1$	λ						
	ν						
	ms'_1						
$p_2 s'_1$	λ			6 128,71	5 620,66		
	ν			16 312,14	17 786,58		
	ms'_1			3 302,90	1 828,46		
$p_3 s'_1$	λ		7 285,44				
	ν		13 722,22				
	ms'_1		6 099,54				
$p_4 s'_1$	λ		7 202,55	5 994,66	5 507,63		
	ν		13 880,16	16 676,89	18 151,60		
	ms'_1		6 099,59	3 302,86	1 828,15		
$p_5 s'_1$	λ		7 162,57				
	ν		13 957,62				
	ms'_1		6 099,55				
$p_6 s'_1$	λ		6 766,56	5 689,64	5 249,20		
	ν		14 774,49	17 570,94	19 045,24		
	ms'_1		6 099,42	3 302,97	1 828,67		
$p_7 s'_1$	λ		6 698,45	5 641,34	5 208,04		
	ν		14 924,71	17 721,38	19 195,76		
	ms'_1		6 099,49	3 302,82	1 828,44		
$p_8 s'_1$	λ		6 493,97				
	ν		15 394,66				
	ms'_1		6 099,53				
$p_{10} s'_1$	λ		5 912,088	5 073,08	4 719,94		
	ν		16 909,80	19 706,41	21 180,81		
	ms'_1		6 099,57	3 302,96	1 828,56		
	ms'_1	11 742,3	6 099,53	3 302,90	1 828,46		
	$ms'_1 + A$	13 165,5	7 522,73	4 726,10	3 251,66		
	$m_{eff.}$	2,8871	3,819 32	4,818 62	5,809 27		

I. Nebenserien $2p_i - ms'''_1$. $A = 1423{,}20$.

Grenzen: $2p_3 = 19821{,}76$, $2p_6 = 20873{,}91$, $2p_8 = 21494{,}19$, $2p_9 = 21648{,}70$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9
$p_3 s'''_1$	λ		7 425,24	6 145,43	5 597,46	5 317,726		
	ν		13 463,88	16 267,78	17 860,30	18 799,81		
	ms'''_1		6 357,88	3 553,98	1 961,46	1 021,95		
$p_6 s'''_1$	λ		6 887,10	5 772,116	5 286,08	5 035,88		
	ν		14 515,90	17 319,88	18 912,36	19 851,99		
	ms'''_1		6 358,01	3 554,03	1 961,55	1 021,92		
$p_8 s'''_1$	λ		6 604,853	5 572,546	5 118,200	4 883,27		
	ν		15 136,21	17 940,15	19 532,69	20 472,38		
	ms'''_1		6 357,98	3 554,04	1 961,50	1 021,81		
$p_9 s'''_1$	λ		6 538,115	5 524,93	5 078,03	4 846,73		
	ν		15 290,71	18 094,76	19 687,20	20 626,73		
	ms'''_1		6 357,99	3 553,94	1 961,50	1 021,97		
	ms'''_1		6 357,99	3 554,04	1 961,50	1 021,95		
	$ms'''_1 + A$		7 781,19	4 977,24	3 384,70	2 445,15		
	$m_{eff.}$		3,755 36	4,695 48	5,693 96	6,699 18		

1. Nebenserien $2p_i - ms_1''$. $A = 1423{,}20$

Grenzen: $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_6 = 20\,873{,}91$,
$2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8
$p_2 s_1''$	λ		7 618,34	6 296,876	5 689,91	5 430,27	
	ν		13 122,61	15 876,51	17 570,11	18 410,18	
	ms_1''		6 492,43	3 738,53	2 044,93	1 204,86	
$p_3 s_1''$	λ		?7 500,70	6 215,945	5 623,76	5 369,97	
	ν		13 328,42	16 083,22	17 776,77	18 616,91	
	ms_1''		6 493,34	3 738,54	2 044,99	1 204,85	
$p_4 s_1''$	λ		7 412,31	*6 155,23	5 574,20	5 324,80	
	ν		13 487,36	16 241,86	17 934,83	18 774,84	
	ms_1''		6 492,39	3 737,89	2 044,92	1 204,91	
$p_6 s_1''$	λ		6 951,46	5 834,265	5 309,517	*5 082,74	4 912,30
	ν		14 381,49	17 135,38	18 828,88	19 668,96	20 351,40
	ms_1''		6 492,42	3 738,53	2 045,03	1 204,95	522,51
$p_7 s_1''$	λ		6 879,59	5 783,52	5 267,48	5 044,15	
	ν		14 531,75	17 285,73	18 979,14	19 819,43	
	ms_1''		6 492,45	3 738,47	2 045,06	1 204,77	
$p_8 s_1''$	λ		6 660,64	5 630,44			
	ν		15 001,82	17 755,69			
	ms_1''		6 492,37	3 738,50			
$p_9 s_1''$	λ		6 596,10	5 581,83	5 099,64	4 890,19	
	ν		15 156,30	17 910,31	19 603,78	20 443,83	
	ms_1''		6 492,40	3 738,39	2 044,92	1 204,87	
$p_{10} s_1''$	λ		6 052,726	5 187,753	4 768,674	4 584,96	4 445,84
	ν		16 516,91	19 270,82	20 964,34	21 804,37	22 486,65
	ms_1''		6 492,46	3 738,55	2 045,03	1 205,00	522,72
	ms_1''		6 492,46	3 738,54	2 045,03	1 204,89	522,72
	$ms_1'' + A$		7 915,66	5 161,74	3 468,23	2 628,09	1 945,92
	mel.		3,723 32	4,610 80	5,624 97	6,461 81	7,5097

I. Nebenserien $2p_i - ms_1''''$. $A = 1423{,}20$.

Grenzen: $2p_2 = 19\,615{,}04$, $2p_3 = 19\,821{,}76$, $2p_4 = 19\,979{,}75$, $2p_5 = 20\,873{,}91$,
$2p_7 = 21\,024{,}20$, $2p_8 = 21\,494{,}19$, $2p_9 = 21\,648{,}70$, $2p_{10} = 23\,009{,}37$.

Komb.	m	3	4	5	6	7	8	9	10
$p_2 s_1''''$	λ		7 628,88	6 244,74	5 674,73	5 387,37			
	ν		13 104,48	16 009,06	17 617,11	18 556,78			
	ms_1''''		6 510,56	3 605,98	1 997,93	1 058,26			
$p_3 s_1''''$	λ		7 510,42	6 165,11	5 608,90	5 328,02			
	ν		13 311,17	16 215,83	17 823,87	18 763,49			
	ms_1''''		6 510,59	3 605,93	1 997,89	1 058,27			
$p_4 s_1''''$	λ		7 422,26	6 105,639	5 559,62	5 283,43			
	ν		13 469,28	16 373,78	17 981,86	18 921,85			
	ms_1''''		6 510,47	3 605,97	1 997,89	1 057,90			
$p_6 s_1''''$	λ		6 960,23	5 789,48	5 296,32	5 044,97			
	ν		14 363,39	17 267,93	18 875,80	19 816,17			
	ms_1''''		6 510,52	3 605,98	1 998,11	1 057,74			
$p_7 s_1''''$	λ		6 888,17	5 739,523	5 254,476	5 007,09			
	ν		14 513,65	17 418,23	19 026,11	19 966,13			
	ms_1''''		6 510,55	3 605,97	1 998,09	1 058,07			
$p_8 s_1''''$	λ		6 672,10	5 588,69	5 127,78				
	ν		14 983,66	17 888,32	19 496,20				
	ms_1''''		6 510,53	3 605,87	1 997,99				
$p_9 s_1''''$	λ		6 604,02	5 540,90					
	ν		15 138,12	18 042,61					
	ms_1''''		6 510,58	3 606,09					
$p_{10} s_1''''$	λ		6 059,377			4 554,319			
	ν		16 498,77			21 951,05			
	ms_1''''		6 510,60			1 058,32			
	ms_1''''		6 510,60	3 605,97	1 998,09	1 058,32			
	$ms_1'''' + A$		7 933,80	5 029,17	3 421,29	2 481,52			
	$m_{eff.}$		3,719 06	4,671 17	5,663 43	6,649 90			

Die s-Terme des Argonspektrums.

Term \ m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ms_2	31 711,62	12 228,2	5950,13	3229,21	1758,19	899,88				
ms_3	32 557,79	*12 400*	6014,82	3238,44	1776,73	908,49				
ms_4	33 360,86	13 463,6	7351,29	4632,09	3229,21	2328,75	1779,56	1396,01	1127,17	
ms_5	33 967,70	*13 700*	7428,39	4671,41	3208,24	2339,84	1781,51	1402,07	1132,11	933,22

Die d-Terme des Argonspektrums.

Term \ m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
md_2	12 961,6	7263,70	4597,22	3175,53	2323,11	1779,56				
md_1'			4781,81	3279,03	2396,35	1817,83	1430,78	1154,08	948,33	
md_1''		7666,55	4829,28	3284,65	2419,50	1820,18	1440,06			
md_4		7898,59	4951,29	3337,54	2461,97	1842,03	1459,46			
md_4'	14 362,0	8087,81	5075,38	3458,28	2501,59	1891,62	1479,81	1188,97	975,99	815,71
md_3		8204,85	5024,56		2507,57					
md_5	15 285,8	8460,07	5178,63	3643,51	2556,59	1975,62	1498,39	1212,87		
md_6		8599,40	5317,39	3602,55	2584,77	1948,52	1516,41	1215,82	996,85	
ms_1'	11 742,3	6099,53	3302,90	1828,46						
ms_1'''		6357,99	3554,04	1961,50	1021,95					
ms_1''		6492,46	3738,54	2045,03	1205,00	522,72				
ms_1''''		6510,60	3605,97	1998,09	1058,32					

Die nach denselben Verfassern im Glimmlicht einer Cu- oder Ni-Kathode auftretenden Linien gehören wohl zum blauen Spektrum des Argons.

Die Deutung der Linien $\lambda = 932{,}06$ und $919{,}06$ wird schon von Saunders[1]) in der gleichen Weise gegeben; nach ihm tritt auch die Kombination $1p_0 - 2p_6$ ($\lambda = 941{,}39$) auf, deren Existenz Dorgelo und Abbink in Abrede stellen. Die Kombinationen 932 und 919 widersprechen der j-Auswahlregel; vielleicht ist für ihre Deutung die Bemerkung von Dorgelo und Abbink wichtig, daß diese Linien in der Argonsäule relativ viel schwächer auftreten.

§ 6. Nach der Fertigstellung des Manuskripts erschien eine Arbeit von F. A. Saunders über das Argonspektrum[2]), auf die wir wegen einiger Abweichungen von unseren Ergebnissen etwas näher einzugehen haben.

Von den schon in Arbeit I mitgeteilten Hauptserien werden von Saunders je vier, in einem Falle sechs Glieder mitgeteilt, die mit unseren Ergebnissen in guter Übereinstimmung sind. Die Bezeichnungen der Terme mp_i entsprechen einander zum Teil vollkommen, wie die folgende Tabelle 4 zeigt (der Indizes i):

Tabelle 4.

Saunders . . .	1	2	3	4	5	—	6	7	8	9	10
Meissner . . .	—	2	1	3	4	5	6	7	8	9	10

Die hauptsächlichste Diskrepanz betrifft die Saundersschen Terme mp_1 und die von mir gegebenen Terme mp_5.

Die Saundersche Termfolge mp_1 ist durch zwei Glieder belegt: $2p_1 = 16\,132{,}8$, der mit s_3 und s_4 sicher, mit 3 fraglich kombinieren soll, und $3p_1 = 8706{,}6$.

Während dieser Term $3p_1$ unser Term $3p_4$ (8703,94) ist, läßt sich an Hand unserer Messungen zeigen, daß der Term $(2p_1)_{\text{Saund.}}$ nicht zu halten ist.

Die Werte der $1s$-Terme gibt Saunders wie folgt an:

$$1s_2 = 31\,713{,}9, \qquad 1s_4 = 33\,363{,}1,$$
$$1s_3 = 32\,560{,}1, \qquad 1s_5 = 33\,970{,}0.$$

Hierdurch berechnen sich:

$$\left.\begin{array}{lll} 1s_2 - 2p_1 = 15\,581{,}1, & \text{beob. } 15\,580{,}99 \\ 1s_4 - 2p_1 = 17\,230{,}3, & \text{beob. } 17\,230{,}42 \end{array}\right\} \Delta\nu = 1649{,}43.$$

[1]) F. A. Saunders, Bull. Amer. Phys. Soc., April 1926, S. 18.
[2]) Derselbe, Proc. Nat. Acad. **12**, 556, 1926.

$\Delta\nu$ sollte gleich $1s_4 - 1s_2 = 1649{,}24$ sein. Der Unterschied der Werte ist zu groß. In unserer Darstellung sind die Linien gedeutet:

$$15\,580{,}99: \quad 2p_{10} - 3s_5 \quad \text{(ber. } 15\,580{,}98),$$
$$17\,230{,}42: \quad 2p_6 - 6d_5 \quad \text{(ber. } 17\,230{,}40).$$

Die Übereinstimmung ist hier also vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Was die Termfolge mp_5 betrifft, so ist zu bemerken, daß Saunders eine Reihe von Termen angibt, die nach ihm vermutlich eine Serie bilden; es sind dies die Werte 9550,7, 5643,7, 3728,5 und 2673. In der Tat sind gerade diese Werte unsere Terme mp_6 ($m = 3 \ldots 6$). Der in I gegebene Term $2p_5$ erregt allerdings zuerst einiges Mißtrauen, da die zu erwartende Kombination $1s_2 - 2p_5$ fehlt, aber sein Auftreten in etwa 20 p_5d- bzw. p_5s-Kombinationen zeigt doch, daß die getroffene Einordnung die richtige ist.

Weiterhin werden in einer Tabelle von Saunders etwa 85 ps- und pd-Kombinationen mitgeteilt. Bei allen (wie in unserer Tabelle 2) aufgeführten 21 Gruppen fehlt die Kombination mit $2p_1$, was unseren obigen Schluß über die Nichtexistenz des Saundersschen $2p_1$-Termes erhärtet. Alle von Saunders gegebenen Nebenserienterme sind bis auf zwei (6068 und 3495), die nicht zu verifizieren sind, in unseren Serien enthalten.

Eine Ordnung der Terme in Termfolgen wird nicht gegeben, mit Ausnahme der Nissenschen Termfolge (siehe oben $2p_i - ms_5$), in der Saunders, in Übereinstimmung mit uns, die s_5-Serie vermutet.

Im äußersten Ultraviolett gibt Saunders eine Reihe von Linien, die zum Teil auch von Dorgelo und Abbink gemessen und nach § 5 zu deuten sind. Merkwürdigerweise fehlen die bei Dorgelo und Abbink starken Linien $1p_0 - md_i$ und $1p_0 - ms_i$, wogegen eine Reihe von Linien geführt werden, die bei den anderen Beobachtern fehlen. Wodurch die starken Diskrepanzen in den beiden Beobachtungsreihen kommen, werden erst neue Versuche von beiden Seiten aufklären können. Nach Dorgelo und Abbink ist es außerordentlich schwer, aus der großen Zahl der von Verunreinigungen (H_2!) herrührenden Linien die Argonlinien auszusondern. Daß die von Saunders als $1p_{10} - 2p_6$ gedeutete ($\Delta j = 2$) Linie 941,39 Å.-E. nach Dorgelo und Abbink nicht auftritt, wurde schon oben erwähnt.

Frankfurt a. M., Physik. Institut d. Universität, Nov. 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Ventilwirkung des Silbers in wässerigen Lösungen von Kaliumsilbercyanid.

Von **A. Güntherschulze.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1926.)

Silber zeigt in wässerigen Lösungen von $KAg(CN)_2$ Elektronenventilwirkung von der gleichen Art wie Zn und Cd in Lösungen von K_2CO_3 oder Sb und Bi in den meisten Elektrolyten. Die Formierung setzt erst nach einer Latenzzeit ein, die mit abnehmender Formierungsstromdichte zunimmt. Die Formierungsgeschwindigkeit ist der Stromdichte proportional, nimmt mit der Konzentration des Elektrolyten ab und ist von der Temperatur des Elektrolyten nur wenig abhängig. Die Funkenspannung liegt etwas niedriger als die des Tantals in den gleichen Lösungen. Die Funken erzeugen ebenso wie beim Tantal Strahlen kleiner Gasperlen, die explosionsartig aus dem Funken herausgeschleudert werden. Wird die Silberanode dauernd an eine unter der Funkenspannung liegende Spannung geschaltet, so sinkt der Strom asymptotisch auf sehr geringe Beträge, denen Widerstände von mehr als 10 Millionen Ohm pro Quadratzentimeter Oberfläche entsprechen. Die elektrostatische Kapazität der die Ventilwirkung bedingenden Schicht ist sehr viel geringer als bei Tantal und infolge großer Energieverluste nicht genau meßbar. Bei Belastung mit Wechselstrom formiert sich eine Silberelektrode in Kaliumsilbercyanidlösung nicht, eine mit Gleichspannung formierte verliert ihre Wirksamkeit sofort. Der Grund liegt darin, daß das anodisch gebildete Paracyansilber kathodisch wieder zu Silber reduziert wird.

A. Einteilung der elektrolytischen Ventilwirkung.

Bei der elektrolytischen Ventilwirkung[1]) ist zu unterscheiden zwischen:

1. Elektronenventilwirkung gegen Wechselstrom (Ta; Al, Mg). Es bildet sich bei der Formierung auf der Ventilanode eine poröse Oxydhaut und in dieser eine äußerst dünne Gasschicht, die die Ventilwirkung verursacht. Bei einer bestimmten Spannung, der Funkenspannung, beginnt bei der Formierung Funkenspiel auf der Anode. Bei einer zweiten, ebenfalls scharf definierten Spannung, der Maximalspannung, hört das Steigen der von der Anode aufgenommenen Spannung auf. Die Formierung kann nicht weiter getrieben werden. Funkenspannung und Maximalspannung sind eine Funktion von Ventilmetall, Art und Konzentration des Elektrolyten. Die Dicke der Gasschicht ist bei gegebenem Ventilmetall eindeutig durch die Spannung bestimmt, bis zu der die Zelle formiert ist. Die Dicke der Oxydschicht ist nicht eindeutig durch diese Spannung bestimmt, sondern von der Art der Formierung abhängig. Die

[1]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **65**, 223, 1921.

Oxydhaut ist kathodisch nicht reduzierbar. Die Ventilelektrode formiert sich bei Belastung mit Wechselstrom ebenso gut wie mit Gleichstrom.

2. Elektronenventilwirkung gegen Gleichstrom (Zn, Cd, Sb, Bi). Erscheinungen wie bei 1. mit dem Unterschied, daß die Oxydhaut kathodisch zu Metall reduziert wird. Infolgedessen keine Formierung bei Belastung mit Wechselstrom und keine Ventilwirkung gegen Wechselstrom.

3. Ionenventilwirkung, z. B. Silber in wässerigen Lösungen von Halogensalzen und -säuren, am ausgeprägtesten in HBr [1]). Es bildet sich anodisch eine nicht poröse, elektrolytisch leitende AgBr-Schicht sehr hohen Widerstandes. In der umgekehrten Stromrichtung ist der Widerstand wesentlich geringer. Keine Gasschicht. Kein Funkenspiel. Keine Maximalspannung. Bei genügend vorsichtiger Formierung beliebige Schichtdicken, die beliebige Spannungen aushalten. Die Dicke der AgBr-Schicht ist eine eindeutige Funktion von Stromstärke und Spannung. Keine Formierung bei Wechselstrom. Keine Ventilwirkung gegen Wechselstrom.

B. Neue Ventilwirkung des Silbers.

Es ist bekannt, daß bei der galvanischen Versilberung mit Hilfe wässeriger Lösung von Kaliumsilbercyanid dem Elektrolyten stets ein Überschuß von Cyankalium zugesetzt werden muß, weil sich sonst auf der Anode eine Schicht schwer löslichen, schlecht leitenden Paracyansilbers bildet, die den Strom unterdrückt. Die infolgedessen zu erwartende Ventilwirkung des Silbers in reinen Lösungen von $KAg(CN)_2$ wurde untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden mitgeteilt. Es zeigt sich, daß es sich hier um eine echte Elektronenventilwirkung handelt, die jedoch nur gegen Gleichstrom wirksam ist (wie bei Zn, Cd, Sb, Bi), weil die Paracyansilberschicht kathodisch reduziert wird.

Fig. 1.

C. Die Versuche.

Das Silber wurde in Form von Stäben von 4 mm Durchmesser und 55 mm vom Elektrolyten bedeckter Länge verwendet, so daß die wirksame Fläche 7,0 cm^2 betrug. Die Stäbe wurden — wie Fig. 1 zeigt — von unten her in den Elektrolyten mit Gummidichtung eingeführt, was wichtig ist, weil bei

[1]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **26**, 372, 1908.

ungeschützter Einführung von oben her die Berührungsstelle Silber–Elektrolyt–Luft zu Störungen der Ventilwirkung führt.

I. Formierung in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Versuche wurden in 0,4 n Lösung bei Zimmertemperatur ausgeführt. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse. An den Kurven sind folgende charakteristischen Größen zu unterscheiden:

1. Eine Latenzzeit. Während einer bestimmten mit abnehmender Stromdichte schnell ansteigenden Zeit erfolgt noch keine Formierung.

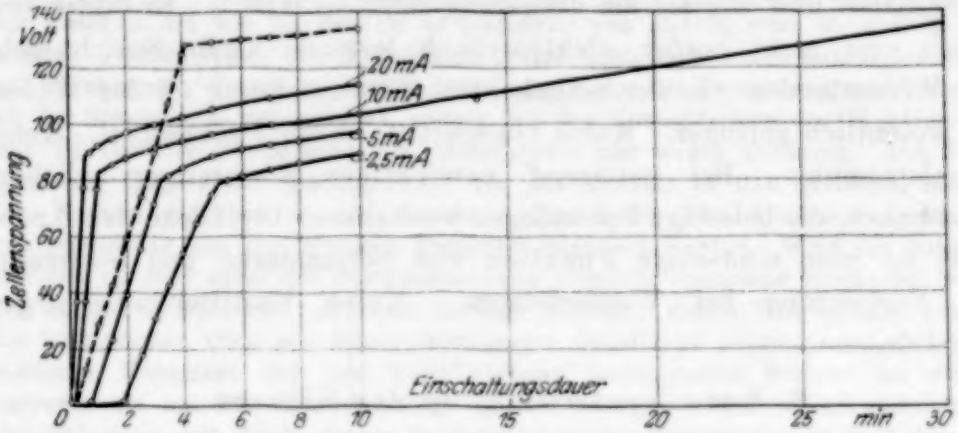


Fig. 2.

Die Spannung an der Zelle bleibt konstant gleich etwa 0,5 Volt. Nach Ablauf der Zeit beginnt die Spannung plötzlich zu steigen. In Fig. 3 ist der Zusammenhang zwischen Latenzzeit und Stromdichte angegeben. Ähnliche Vorgänge sind bei der Passivität beispielsweise des Eisens bekannt.

2. Die Formierungsgeschwindigkeit vor dem Knick. $a_1 = \left(\frac{dv}{dt}\right)_1$. Sie ist konstant. In der folgenden Tabelle 1 ist sie in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

Tabelle 1.

Formierungsgeschwindigkeit a von Silber bei verschiedenen Stromstärken in 0,4 n $KAg(CN)_2$ bei 22° C. Silberoberfläche 7 cm².

Stromstärke mA	Stromdichte mA/cm²	a_1 Volt/sec	a_1/i
20	2,86	2,57	0,128
10	1,43	1,61	0,161
10	1,43	1,21	0,121
5,0	0,713	0,583	0,117
2,5	0,357	0,389	0,156
			Mittel: 0,137

Die Tabelle zeigt, daß der Quotient aus Formierungsgeschwindigkeit und Stromdichte innerhalb der durch Oberflächenstörungen bedingten Schwankungen konstant ist, d. h. es ist eine bestimmte Elektrizitätsmenge nötig, um eine bestimmte Formierungsspannung zu erreichen.

3. Der Knick. Er liegt um so höher, je größer die Stromdichte ist, wie die folgende Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Stromstärke mA	Knick Volt
2,5	78
5,0	79,5
10	83
20	89

4. Die Formierungsgeschwindigkeit hinter dem Knick. $a_2 = \left(\frac{dv}{dt}\right)_2$. Sie nimmt hinter dem Knick zunächst ab, wird dann konstant und anscheinend von der Stromdichte unabhängig gleich 0,025 V/sec. Bei der Stromstärke 10 mA wurde eine länger dauernde Einschaltung vorgenommen. Nach 4 Stunden war eine Spannung von 310 Volt erreicht. Es begannen dann Durchschläge an der Grenze der Gummidichtung, die ein weiteres Steigen der Spannung verhinderten.

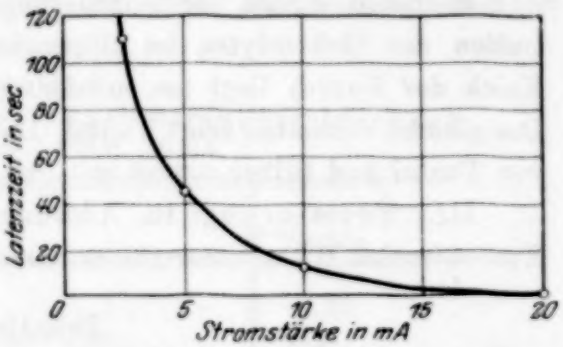


Fig. 3.

Zum Vergleich ist in Fig. 2 die Formierungskurve eines Stabes gleicher Oberfläche von Tantal, dem typischen Metall der Elektronenventilwirkung, im gleichen Elektrolyten bei der Stromstärke 10 mA gestrichelt eingetragen. Sie gibt typisch das gleiche Bild: Formierungsgeschwindigkeit konstant vor und hinter dem Knick. Der Knick liegt jedoch bei Ta etwas höher als bei Silber, nämlich bei 128 Volt gegenüber 83 Volt bei der gleichen Stromdichte bei Silber.

Auch die Beobachtung mit dem Auge ergibt für beide Fälle ein sehr ähnliches Verhalten. In beiden Fällen bildet sich während der Formierung auf der Anode ein fester Überzug. Bei Ta zeigt er die Farbe dünner Blättchen, bei Silber ist er undurchsichtig, grau bis hellbraun. Gleichzeitig zeigt sich in beiden Fällen Sauerstoffentwicklung. In dem

Augenblick, in dem der Knick erreicht wird, treten bei beiden Metallen feine, zunächst nur im Dunkeln sichtbare Fünkchen auf, und der Spannungsmesser beginnt zu zucken. Bei weiter steigender Spannung werden die Fünkchen heller und zum Ausgangspunkt feiner, explosionsartig in den Elektrolyten hineingeschleuderter Gasstrahlen.

II. Formierung in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Versuche wurden mit der konstanten Stromdichte 1,00 mA pro Quadratzentimeter und, abgesehen von dem ersten Versuch, in Eis ausgeführt. Sie ergaben folgendes:

Tabelle 3.

Formierungsgeschwindigkeit a_1 von Silber in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten. Stromdichte 1,00 mA/cm².

Konzentration mol/Liter	Temperatur ° C	a_1 Volt/sec	Knick Volt	a_1 bei Tantal im gleichen Elektrolyten Volt/sec	Knick bei Tantal Volt	Knick Ta / Knick Al
1,19	22	1,02	52	0,41	87	1,67
0,48	1	0,66	78	0,38	118	1,54
0,36	1	0,68	100	0,42	137	1,37
0,30	1	0,37	114	0,38	149	1,30
0,22	1	0,50	140	0,45	162	1,16
0,12	1	0,15	173	0,19	196	1,13

Hiernach nimmt die Formierungsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Elektrolyten im allgemeinen zu. Die Funkenspannung (der Knick der Kurve) liegt um so niedriger, je höher die Konzentration ist. Das gleiche Verhalten zeigt Tantal. Das Verhältnis der Funkenspannungen von Tantal und Silber nimmt mit der Konzentration ab.

III. Formierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Konzentration 0,4 n, Stromstärke 10 mA.

Tabelle 4.

Formierungsgeschwindigkeit a_1 des Ag in 0,40 n $KAg(CN)_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur des Elektrolyten. Stromstärke 10 mA.

Temperatur ° C	Latenzzeit sec	a_1 Volt/sec	Knick Volt
1	5	0,96	83
22	12	1,12	83
65	60	1,06	83
80	90	0,80	83

Hiernach ist die Formierungsgeschwindigkeit nur sehr wenig von der Temperatur abhängig. Dieses Verhalten weicht von dem der übrigen Ventilmetalle durchaus ab. Bei diesen sinkt überall die Formierungs-

geschwindigkeit mit steigender Temperatur sehr stark. Der Knick in der Kurve ist wie bei den anderen Ventilmetallen von der Temperatur unabhängig.

IV. Stromabnahme bei Dauereinschaltung. Ein Silberstab in 0,4 n Lösung wurde längere Zeit bei 22° C an eine konstante Spannung von 83 Volt gelegt. Dabei wurden folgende Ströme gemessen.

Tabelle 5.

Einschaltungsdauer t	Stromstärke mA	Entsprechender Zellenwiderstand $r = \frac{\varepsilon}{i}$ Ohm	$t \cdot i$
4 Minuten	1,00	83 000	4
32 „	0,33	250 000	10,5
53 „	0,20	415 000	10,6
98 „	0,15	555 000	14,6
3,5 Stunden	0,10	830 000	21
6,5 „	0,060	$1{,}38 \cdot 10^6$	19,7
24 „	0,026	$3{,}20 \cdot 10^6$	37,5

Hiernach nähert sich der Strom asymptotisch außerordentlich geringen Werten. Ein Widerstand von 3 Millionen Ohm ist für eine elektrolytische Zelle eine erstaunliche Sperrwirkung.

V. Stromunterbrechungen. Tabelle 6 gibt die Formierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dauer der vorhergegangenen Stromunterbrechung.

Tabelle 6.
Formierungsgeschwindigkeit nach Stromunterbrechung.
0,4 n Lösung. 22° C. 10 mA.

	a_1 Volt/sec
Erste Formierung	1,12
5 Minuten Stromunterbrechung	10,4
60 „ „ . . .	8,0
180 „ „	6,0
4 Tage „	1,12

Die Tabelle zeigt, daß selbst nach kurzer Stromunterbrechung die Formierung schon zum guten Teil verschwunden ist und eine neue, wenn auch wesentlich schnellere Formierung einsetzt. Eine vier Tage ausgeschaltete Zelle verhält sich wie eine unformierte, obwohl der Überzug noch vorhanden ist.

VI. Messung der Kapazität der wirksamen Schicht. Wie eingangs erwähnt, ist die Dicke der wirksamen Schicht bei der Elektronenventilwirkung durch die Spannung eindeutig bestimmt, bi zu der die

Tabelle 7.

Formierungsspannung Volt	Kapazität X bei 7 cm² Oberfläche μF	Die Verluste repräsentierende Kapazität C_v μF	Berechnete Schichtdicke für $\varepsilon = 1$ mm
		Ag	
10	0,0698	0,135	$89 \cdot 10^{-6}$
21	0,045	0,165	$138 \cdot 10^{-6}$
42	0,027	0,150	$240 \cdot 10^{-6}$
84	0,016	0,180	$390 \cdot 10^{-6}$
		Ta	
84	1,02	0,035	$6{,}07 \cdot 10^{-6}$

Anode formiert ist. Die Schichtdicke ist äußerst gering, so daß die Anode eine große elektrostatische Kapazität hat. Die Kapazitätsmessungen an Silber in $KAg(CN)_2$ wurden in einer Brücke in der Schaltung der Fig. 4 durch Vergleich mit einer bekannten Kapazität bei 800 Hz durchgeführt. Die Zelle lag während der Kapazitätsmessung an Spannung. Es ergab sich folgendes: $r_1 = r_2$.

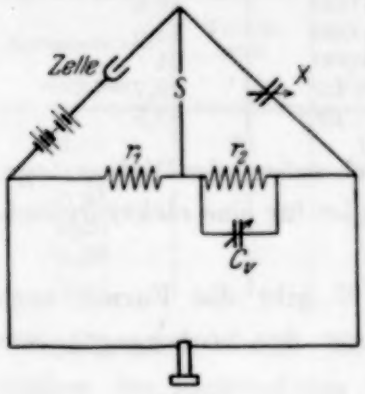


Fig. 4.

In der Tabelle 7 zeigt das Ta das normale Verhalten der Ventilmetalle. Die elektrostatische Kapazität ist sehr groß, die Verluste, die durch die dem Widerstand parallel geschaltete Kapazität C_v dargestellt werden, sind relativ sehr gering. Bei Ag liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Verlustkapazität ist viel größer als die zu messende, d. h. die Energieverluste sind sehr groß. Die Messung der Kapazität der Schicht wird dadurch recht fragwürdig und nur der Größenordnung nach verwendbar. Es zeigt sich, daß, bezogen auf die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1$, bei 84 Volt die Schicht bei Silber mehr als 60 mal so dick ist wie bei Tantal. Die größte von allen bisher gemessenen relativen Schichtdicken hat Magnesium, und zwar 22 mμ bei 84 Volt. Dieser Wert liegt dem Ta sehr viel näher als dem Ag.

VII. Verhalten gegen Wechselstrom. Bei Belastung mit Wechselstrom formierte sich die Silberanode nicht. Eine mit Gleichstrom formierte verlor ihre Wirksamkeit sofort. Die Ventilwirkung des Silbers in $KAg(CN)_2$ gehört also in die Gruppe 2 der eingangs gegebenen Systematik. Das war zu erwarten, da Silber als halbedles Metall kathodisch leicht reduziert wird.

Über nicht kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. II. Teil.

Von **E. Wigner** in Berlin.

(Eingegangen am 26. November 1926.)

Es wird der Termzerfall bei dem Mehrelektronenproblem behandelt. Die Eigenrotation des Elektrons bleibt unberücksichtigt.

1. Im ersten Teil konnte man drei verschiedene Arten von Eigenfunktionen (symmetrische, antisymmetrische und entartete) unterscheiden, die in der Heisenberg-Schrödingerschen Theorie einem System mit drei absolut gleichen Teilchen zugeordnet waren. Die Rechnung war ziemlich umständlich, sie erforderte z. B. die Lösung einer (reduziblen) Gleichung sechsten Grades und dergleichen. Es ist klar, daß man diese elementaren Methoden schon bei vier Elektronen kaum anwenden kann, da die rechnerischen Schwierigkeiten zu groß werden. Es existiert aber eine wohl ausgebildete mathematische Theorie, die man hier verwenden kann: die Theorie der mit der symmetrischen Gruppe (der Gruppe der Permutationen) isomorphen Transformationsgruppen, die am Ende des vorigen Jahrhunderts von Frobenius[1]) begründet und später unter anderem von W. Burnside[2]) und J. Schur[3]) ausgebildet worden ist. Auf diese Arbeiten hat mich Herr J. von Neumann freundlichst hingewiesen, der mir auch, als ich ihm das Resultat der Rechnung für $n = 3$ mitteilte, das allgemeine Resultat richtig voraussagte.

Da die erwähnte Theorie wohl nicht allgemein bekannt sein dürfte, werde ich im nächsten Abschnitt (2) die Resultate mitteilen und erst weiter unten einen Beweis erbringen, dessen Gedankengang sich an die Rechnungen im 1. Teil anschließen wird, nur daß die erwähnte Theorie hier weitgehend verwendet wird.

2. Liegt ein System mit n Elektronen vor, so schreibe man die Zahl n in Form einer solchen Summe auf, bei der jeder Summand größer

---

[1]) Berl. Ber. 1896, S. 985, 1343; 1897, S. 994; 1899, S. 482.

[2]) Acta mathematica **28**, 369, 1904. Proc. London Math. Soc. (2) **1**, 117, 1904.

[3]) Berl. Ber. 1905, S. 406; 1908, S. 664 (diese beiden Veröffentlichungen enthalten alles, was wir brauchen).

oder gleich dem vorangehenden ist. Jeder solchen Zerlegung ist dann ein Termsystem zugeordnet. Die Anzahl der möglichen Zerlegungen, die zugleich die Anzahl der untereinander nicht kombinierenden Termsysteme angibt, bezeichnet man als „partitio numerorum" von n. Es sind z. B. für $n = 2$ die Zerlegungen: $1 + 1$, 2, möglich, für $n = 3$ haben wir drei: $1 + 1 + 1$, $1 + 2$, 3, für $n = 4$: $1 + 1 + 1 + 1$, $1 + 1 + 2$, $1 + 3$, $2 + 2$, 4. Nach dem letzten Beispiel ist die partitio numerorum für $n = 4$ gleich 5, also existieren bei dem Vierelektronenproblem 5 untereinander nicht kombinierende Termsysteme.

Die Anzahl der linear unabhängigen Lösungen, die zu einem Term gehören (der Grad der Entartung), ist für alle Terme des Termsystems dieselbe. Um sie zu bestimmen, geht man von jener Zerlegung von n in Summanden aus, welcher das Termsystem zugeordnet ist. Ist diese $\lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_i$, so ist der Term

$$N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i} = \frac{n!}{\lambda_1!\,(\lambda_2 + 1)! \ldots (\lambda_i + i - 1)!} \prod_{j<l} (\lambda_l - \lambda_j + l - j) \quad (1)$$

fach entartet. Für N gilt die Rekursionsformel

$$N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i} = N_{\lambda_1 - 1 \lambda_2 \ldots \lambda_i} + N_{\lambda_1 \lambda_2 - 1 \ldots \lambda_i} + \cdots + N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i - 1}. \quad (2)$$

Dabei sind alle N gleich Null zu setzen, bei denen in den λ eine absteigende Folge da ist; ist $\lambda_1 = 0$, so ist einfach $N_{\lambda_2 \lambda_3 \ldots \lambda_i}$ zu schreiben; $N_1 = 1$. Es ist also z. B. bei dem Term der zu der Zerlegung $2 + 2$ gehört,

$$N_{22} = N_{12} + N_{21}, \quad N_{21} = 0,$$
$$N_{12} = N_{02} + N_{11}, \quad N_{02} = N_2, \quad N_2 = N_1 = 1,$$
$$N_{11} = N_{01} + N_{10}, \quad N_{10} = 0, \quad N_{01} = N_1 = 1,$$

also ist $N_{22} = 2$. Ebenso ist

$$N_{1111} = 1, \quad N_4 = 1, \quad N_{13} = 3, \quad N_{112} = 3.$$

In einem System mit n gleichen Massenpunkten, zwischen denen zunächst keine Wechselwirkungsenergie da ist, ist jeder Eigenwert (sofern der betreffende Zustand keine äquivalenten Bahnen enthält) $n!$ fach entartet. Läßt man eine Wechselwirkung entstehen, so spaltet jeder Eigenwert in mehrere Werte auf. Von diesen gehören so viele einem Termsystem $\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i$ an, als das $N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i}$ dieser Gruppe beträgt [$N_{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_i}$ gibt gemäß (1) zugleich auch den Grad der Entartung des betreffenden Termsystems an]. Also entsteht auf diese Weise bei $n = 4$ ein einfacher ($N_{1111} = 1$), 3 dreifach entartete ($N_{112} = 3$), noch 3 dreifach

entartete ($N_{13} = 3$), 2 zweifach entartete ($N_{22} = 2$), noch ein einfacher ($N_4 = 1$) Term.

Wenn wir bedenken, daß ein $N_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_i}$ fach entarteter Term eigentlich $N_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_i}$ fach zu zählen ist, so erhalten wir für die so gezählte Anzahl der Terme, die aus einem ungestörten Term entstanden sind,

$$\sum_{\lambda_1 \dots \lambda_i} (N_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_i})^2 = n! \tag{3}$$

wenn $n = 4$, z. B.

$N^2_{1111} + N^2_{112} + N^2_{13} + N^2_{22} + N^2_4 = 1 + 9 + 9 + 4 + 1 = 24 = 4!$

wie es ja auch sein muß.

Die Terme, die verschiedenen Zerlegungen von n entsprechen, kombinieren nicht miteinander, dagegen werden Kombinationen zwischen verschiedenen Termen, die zu derselben Zerlegung von n in Summanden gehören, im allgemeinen vorkommen.

3. Zum Verständnis des folgenden ist die Kenntnis der Grundlagen der Frobenius-Schurschen Theorie notwendig.

Wir gehen wieder, wie im 1. Teil, von einer „ungestörten Bewegung" aus, die keine äquivalenten Bahnen enthält, und bringen eine kleine Störung an. Die $\psi(\mathfrak{r})$ sind die Lösungen der Gleichung (8) im 1. Teil, zur Abkürzung sei die Bezeichnung

$$\varphi_R(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2 \dots \mathfrak{r}_n) = \psi_1(\mathfrak{r}_{\alpha_1}) \cdot \psi_2(\mathfrak{r}_{\alpha_2}) \dots \psi_n(\mathfrak{r}_{\alpha_n}) \tag{4}$$

eingeführt, wobei R die Permutation $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ ist.

Die gestörten Ψ sind lineare Kombinationen der $\varphi_R(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)$, und zwar sei

$$\sum_{R=E}^{H_h - 1} b^k_R \varphi_R = \Psi_k, \tag{5}$$

wo die Summation über alle Permutationen, also über alle Elemente der symmetrischen Gruppe (E, H_1, $H_2 \dots H_{h-1}$; es ist $h = n!$) zu erstrecken ist (E ist die identische Permutation $1\,2 \dots n$). Den Index k wählen wir zur Unterscheidung der verschiedenen Ψ, da ja, wie wir aus dem Fall von drei Elektronen wissen, mehrere entstehen werden. Für das Produkt zweier Permutationen R und S schreiben wir einfach RS.

Wir bezeichnen weiter mit J das Integral

$$J_R = \int V'(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)\, \varphi_E(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)\, \varphi_R(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)\, d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_n, \tag{6}$$

worin V' die zusätzliche potentielle Energie, die von der Störung herrührt. $d\mathfrak{r}_1 \dots d\mathfrak{r}_n$ die Integration über alle Koordinaten andeutet.

Die Gleichung für die Energiestörung $\Delta\varepsilon$ ist $n! = h$ten Grades.

$$\begin{vmatrix} J_E - \Delta\varepsilon & J_{H_1} & J_{H_2} & J_{H_3} & \dots & J_{H_{h-1}} \\ J_{H_1^{-1}} & J_E - \Delta\varepsilon & J_{H_2 H_1^{-1}} & J_{H_3 H_1^{-1}} & \dots & J_{H_{h-1} H_1^{-1}} \\ J_{H_2^{-1}} & J_{H_1 H_2^{-1}} & J_E - \Delta\varepsilon & J_{H_3 H_2^{-1}} & \dots & J_{H_{h-1} H_2^{-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ J_{H_{h-1}^{-1}} & J_{H_1 H_{h-1}^{-1}} & J_{H_2 H_{h-1}^{-1}} & J_{H_3 H_{h-1}^{-1}} & \dots & J_E - \Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Es ist hierin zu beachten, daß $J_R = J_{R^{-1}}$ ist, wie man durch Vertauschung der Integrationsvariablen in (6) ohne weiteres sieht, daß also die Determinante (7) symmetrisch ist, und demgemäß lauter reelle Lösungen hat.

Nun betrachten wir eine k-dimensionale irreduzible Darstellung der symmetrischen Gruppe. Ihr, der Permutation R entsprechendes Element, bezeichnen wir mit

$$\begin{pmatrix} a_{11}^R & a_{12}^R & \dots & a_{1k}^R \\ a_{21}^R & a_{22}^R & \dots & a_{2k}^R \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{k1}^R & a_{k2}^R & \dots & a_{kk}^R \end{pmatrix} \quad (8)$$

Es ist $a_{ij}^E = \delta_{ij}$; (a_{ij}^E) ist die Einheitsmatrix. Wir bilden folgende Gleichung

$$\begin{vmatrix} \sum_R a_{11}^R J_R - \Delta\varepsilon & \sum_R a_{12}^R J_R & \dots & \sum_R a_{1k}^R J_R \\ \sum_R a_{21}^R J_R & \sum_R a_{22}^R J_R - \Delta\varepsilon & \dots & \sum_R a_{2k}^R J_R \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_R a_{k1}^R J_R & \sum_R a_{k2}^R J_R & \dots & \sum_R a_{kk}^R J_R - \Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Gleichung (9) ist nichts anderes als die Gruppenmatrix unserer irreduziblen Darstellung mit den Variablen $J_E - \Delta\varepsilon, J_{H_1}, J_{H_2} \dots J_{H_{h-1}}$ und ist also[1]) eine irreduzible Gleichung, z. B. für $J_E - \Delta\varepsilon$, also auch für $\Delta\varepsilon$. Insbesondere hat sie also keine doppelten Wurzeln.

Eine ihrer Wurzeln sei $\Delta\varepsilon_1$. Dann bilden wir folgendes Gleichungssystem für die b_E^j, als Unbekannte:

$$\sum_j \sum_R a_{\varkappa j}^R J_R b_E^j - \Delta\varepsilon_1 b_E^\varkappa = 0 \quad (\varkappa = 1\,2 \dots k) \quad (10)$$

Da seine Determinante verschwindet, hat es eine Lösung und wir bestimmen die b_E^j. Wir setzen nun

$$b_R^\varkappa = \sum_{j=1}^{k} a_{\varkappa j}^{R^{-1}} b_E^j. \quad (11)$$

[1]) J. Schur, Berl. Ber. 413, 1905. Bei uns ist zwar $J_R = J_{R^{-1}}$, doch ist dies, wie man leicht einsieht belanglos.

Wir wollen nun beweisen, daß die so bestimmten $b_R^{\varkappa}$ die Gleichungen, die der Determinante (7) zugrunde liegen, befriedigen, und zwar für $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1$. Es ist nämlich

$$\sum_R b_R^{\varkappa} J_{RS-1} - b_S^{\varkappa}\,\Delta\varepsilon_1 = \sum_R b_R^{\varkappa} J_{SR-1} - b_S^{\varkappa}\,\Delta\varepsilon_1$$

$$= \sum_{Rj} a_{\varkappa j}^{S-1\,SR-1}\, b_E^j J_{SR-1} - \sum_l a_{\varkappa l}^{S-1}\, b_E^l\,\Delta\varepsilon_1$$

$$= \sum_{Rjl} a_{\varkappa l}^{S-1}\left(a_{lj}^{SR-1}\, b_E^j J_{SR-1} - b_E^l\,\Delta\varepsilon_1\right) = 0$$

Also befriedigen die in (11) definierten $b_R^{\varkappa}$ im Verein mit dem $\Delta\varepsilon$ von (9) die Gleichungen. Wenn wir in (11) für $\varkappa$ der Reihe nach $1, 2 \ldots k$ setzen, so haben wir k Lösungen, die alle zu demselben $\Delta\varepsilon$ gehören. Ich behaupte nun, die k Funktionen

$$\sum_R b_R^{\varkappa} y_R \quad (\varkappa = 1, 2 \ldots k) \tag{12}$$

sind linear unabhängig. Denn sollten unter ihnen die Gleichungen

$$\sum_{\varkappa=1}^{k} \alpha_{\varkappa} \sum_R b_R^{\varkappa} y_R = 0$$

identisch in den y bestehen, so könnte ich unsere Darstellung in eine äquivalente überführen, in der aber in der ersten Zeile jeder Matrix nur das erste Element von Null verschieden ist. Mithin wäre unsere Darstellung reduzibel. Die Rechnung, da sie ziemlich weitläufig ist, sei hier übergangen.

[Die Transformationsmatrix ist

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \ldots & \alpha_k \\ 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 \end{vmatrix}$$

ihre reziproke

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\alpha_1} & -\frac{\alpha_2}{\alpha_1} & \ldots & -\frac{\alpha_k}{\alpha_1} \\ 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots & 1 \end{vmatrix}$$

alle b_R^1 werden zu Null, die übrigen b_R^j ändern sich nicht. Ähnlich verfahren wir, wenn mehrere Gleichungen der Art (12) bestehen.]

Nun können wir leicht sehen, daß die zu einer k-dimensionalen irreduziblen Darstellung gehörende $\Delta\varepsilon$ eine k-fache Wurzel der Gleichung (7) ist. Da nämlich das zu (7) gehörende Gleichungssystem bei diesem $\Delta\varepsilon$ k linear unabhängige Lösungssysteme hat (die b_R^j für $j = 1, 2 \ldots k$), müssen alle $h - k$-reihigen Minoren verschwinden, insbesondere auch die Hauptminoren. Die Summe der $h - l$-reihigen Hauptminoren gibt aber den l-ten Differentialquotienten des Ausdrucks (7)

nach $\Delta\varepsilon$ an. Da diese, wenn $l < k$, verschwindet, ist unser $\Delta\varepsilon$ tatsächlich eine k-fache Wurzel.

Zu jeder k-dimensionalen irreduziblen Darstellung gehört also durch (9) eine k-fache Wurzel. Andererseits sind die Gleichungen (9) lauter irreduzible algebraische Gleichungen[1]) und für nicht äquivalente Darstellungen verschieden[2]), so daß wir wirklich durch jede neue Darstellung neue Wurzeln der Gleichung (7) bekommen. Im ganzen bekommen wir auf diese Weise, wie aus der Theorie der Darstellungen ohne weiteres hervorgeht, eben h. Da Gleichung (7) nur h-ten Grades ist, haben wir eben alle Wurzeln.

Aus den Sätzen über die irreduziblen Darstellungen einer symmetrischen Gruppe geht nun ohne weiteres hervor, daß wir in erster Näherung eben diejenigen Termsysteme erhalten, die im Abschnitt 2 angegeben sind.

In der Tat stellen die dort angegebenen Termsysteme nichts anderes dar, als die Resultate der Theorie der irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Gruppe[3]), soweit sie sich auf die Anzahl derselben beziehen. Ich brauche sie deshalb hier nicht zu wiederholen.

4. Unser nächster Schritt, um zu zeigen, daß hieran sich auch bei einer endlichen Störung nichts ändert, ist nun, wie im 1. Teil, die Angabe, wie sich die Eigenfunktionen transformieren, wenn wir eine Permutation der Argumente (der $\mathfrak{r}$) vornehmen. Zu diesem Zwecke schreiben wir zunächst folgende Formel hin:

$$\left.\begin{aligned} b^{\varkappa}_{RS} &= \sum_{j=1}^{k} a^{S-1\ R-1}_{\varkappa j}\, b^{j}_{E} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{l=1}^{k} a^{S-1}_{\varkappa l}\, a^{R-1}_{lj}\, b^{j}_{E} \\ &= \sum_{l=1}^{k} a^{S-1}_{\varkappa l}\, b^{l}_{R}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Daraus folgt, da [siehe (4), (5); S ist die Permutation $\beta_1\,\beta_2\,\ldots\,\beta_n$]

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_{\varkappa}(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_2) = \sum_{R} b^{\varkappa}_{R}\, \varphi_R(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n) \\ &\Psi_{\varkappa}(\mathfrak{r}_{\beta_1}\,\mathfrak{r}_{\beta_2} \ldots \mathfrak{r}_{\beta_n}) = \sum_{R} b^{\varkappa}_{R}\, \varphi_R(\mathfrak{r}_{\beta_1}\,\mathfrak{r}_{\beta_2} \ldots \mathfrak{r}_{\beta_n}) \\ = \sum_{R} b^{\varkappa}_{R}\, \varphi_{RS}(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n) &= \sum_{R} b^{\varkappa}_{RS-1}\, \varphi_R = \sum_{R}\sum_{l} a^{S}_{\varkappa l}\, b^{l}_{R}\, \varphi_R \\ = \sum_{l} a^{S}_{\varkappa l}\, \Psi_l(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n). & \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

[1]) J. Schur, l. c. 1905, S. 413.
[2]) S. 409.
[3]) Berl. Ber. 1908, S. 665, 666.

Dies Resultat besagt, daß, wenn wir eine Permutation der Argumente an einem ψ vornehmen, die so entstandene Funktion sich als lineares Aggregat der k linear unabhängigen ψ darstellen läßt, und zwar sind die Koeffizienten Elemente derjenigen Matrix der irreduziblen Darstellung, die zu der betreffenden Permutation gehört.

Dies ist nun in keiner Weise verwunderlich. Wenn $\psi_\varkappa(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)$ eine Lösung unseres Eigenwertproblems ist, so ist auch $\psi_\varkappa(\mathfrak{r}_{\beta_1} \dots \mathfrak{r}_{\beta_n})$ eine Lösung, da aber nur die Lösungen $\psi_1(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)$, $\psi_2(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n) \dots$ $\psi_k(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_n)$ voneinander linear unabhängig sind, lassen sich alle anderen Lösungen z. B. $\psi_\varkappa(\mathfrak{r}_{\beta_1} \dots \mathfrak{r}_{\beta_n})$ durch diese ausdrücken. Auch sieht man leicht ein, daß die Koeffizienten eine Darstellung der Permutationsgruppe bilden müssen. Wenn wir nämlich nacheinander zwei Permutationen R und S der Argumente vornehmen, so erhalten wir bei leicht verständlicher Bezeichnung [es ist $F(S)$ diejenige Funktion, die aus der Funktion $F(E) = F(x_1 x_2 \dots x_n)$ durch die Permutation S der Argumente hervorgeht: $F(S) = F(x_{\beta_1}, x_{\beta_2}, \dots x_{\beta_n})$]

$$\left.\begin{aligned} \psi_\varkappa(R) &= \sum_l a^R_{\varkappa l}\, \psi_l(E) \\ \psi_\varkappa(RS) &= \sum_l a^R_{\varkappa l}\, \psi_l(S) = \sum_l a^R_{\varkappa l} \sum_j a^S_{lj}\, \psi_j(E) \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

andererseits ist

$$\psi_\varkappa(RS) = \sum_j a^{RS}_{\varkappa j}\, \psi_j(E), \tag{15a}$$

woraus wegen der linearen Unabhängigkeit der $\psi_j(E)$

$$a^{RS}_{\varkappa j} = \sum_l a^R_{\varkappa l}\, a^S_{lj} \tag{15b}$$

hervorgeht, was eben die Tatsache ausdrückt, daß, wenn $RS = U$, so folgt $(a^R_{ik}) \cdot (a^S_{ik}) = (a^U_{ik})$.

Daß die hier vorkommenden Darstellungen irreduzibel sind, geht daraus hervor, daß der Eigenwert, wenn die in (14) vorkommenden Koeffizienten einer reduziblen Darstellung angehören würden, bei einer weiteren Störung im allgemeinen aufspalten würde, während dies hier, wie wir sehen werden, nie der Fall sein wird.

Die in (14) ausgedrückte Substitutionsformel ist also in gewissem Sinne trivial und wir hatten auch unsere bisherigen Ableitungen nur dazu nötig, um festzustellen, wieviel k-fach entartete Eigenwerte im Termsystem vorkommen werden. Daß die Eigenfunktionen, die zu einem k-fach entarteten Eigenwert gehören, wirklich der Formel (14) genügen, geht ebensogut aus den drei Zeilen (15), (15a), (15b) hervor. Für die weiteren Schlüsse (den Fall endlicher Störungen) werden wir aber nur

die Formel (14) benutzen, da nur sie bei einer endlichen Störung richtig bleibt, während die Formeln (4) und (5) selbstverständlich versagen.

5. Nun suchen wir unter unseren k-linear unabhängigen ψ gewisse heraus, wie wir dies schon bei dem Dreielektronenfall mit der Wahl von ψ_1 und ψ_2 getan haben. Hier wenden wir folgende Vorschrift an.

Wir betrachten die irreduzible Darstellung, die zu unserem speziellen $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_k$ gehört, und deren Koeffizienten auch in (14) vorkommen[1]). Wir nehmen nun diejenige Transformation (T), durch welche diese Darstellung orthoganilisiert wird. Bekanntlich existiert eine solche immer[2]). Dann bilden wir folgende linear unabhängige Funktionen [t_{ik} sind die Elemente von (T), τ_{ik} von $(T)^{-1}$, $|T| = |t_{ik}| \neq 0$)]

$$\Phi_i = \sum_{x=1}^{k} t_{ix} \psi_x.$$

Wir finden nun

$$\Phi_i(R) = \sum_x t_{ix} \psi_x(R) = \sum_{xl} t_{ix} a^R_{xl} \psi_l(E), \tag{16}$$

da aber

$$\psi_l(E) = \sum_j \tau_{lj} \Phi_j(E), \tag{16a}$$

so finden wir

$$\Phi_i(R) = \sum_{xl} \sum_j t_{ix} a^R_{xl} \tau_{lj} \Phi_j(E) = \sum_j A^R_{ij} \Phi_j(E), \tag{16b}$$

worin (A^R_{ik}) die durch (T) transformierte Matrix (a^R_{ik}), also eine orthogonale Matrix ist. Insbesondere ist[2]) $A^R_{ik} = A^{R^{-1}}_{ki}$.

6. Wir wollen nun im Anschluß an Teil I sowohl die Erhaltung der Transformationseigenschaft in der Form (16 b) bei einer weiteren Störung, wie das Verschwinden des Ausdrucks (4) des Teil I nachweisen. Hierzu brauchten wir zwei Sätze, aus diesen ging alles hervor: die Gleichheit der Integrale

$$\int V'' \Phi_x^2 \, d\tau_1 \dots d\tau_n = \int V'' \Phi_\lambda^2 \, d\tau_1 \dots d\tau_n, \tag{17}$$

worin V'' eine in den Variablen $\tau_1 \dots \tau_n$ [es ist $V''(R) = V''(E)$] symmetrische Störungsfunktion, Φ_x und Φ_λ zwei zu demselben Eigenwert gehörende Eigenfunktionen sind; außerdem das Verschwinden des Integrals

$$\int V'' \Phi_i \Phi_j \, d\tau_1 \dots d\tau_n = 0, \tag{18}$$

---

[1]) Zu einer anderen äquivalenten Darstellung in (8) hätten wir andere b erhalten. Geht die andere Darstellung durch Transformation der Matrizen (8) mit T aus ihnen hervor, so gehen dazu gehörige b durch Substitution mit T aus den alten b hervor. Vgl. das folgende.

[2]) Vgl. z. B. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, S. 107, Satz 100.

worin Φ_i und Φ_j zwei beliebige, zu verschiedenen Gruppen gehörende Eigenfunktionen sind, oder zwar derselben Gruppe angehören, aber verschiedenen Zeilen der Matrix (A^R_{ik}) entsprechen: verschiedene Transformationseigenschaften haben.

(17) und (18) bedingen, daß die Entartung keines Eigenwertes aufgehoben wird und daß auch die Transformationseigenschaften der Φ in (16 b) erhalten bleiben. Da man den Ausdruck (4), Teil I, als ein Integral (18) auffassen kann, worin V'' überall Null ist, nur in der Nähe der Stellen $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_2 \ldots \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_n$ einen endlichen, und zwar sehr großen Wert annimmt, so bedingt (18) auch das Verschwinden jeglicher Interkombination zwischen den beiden Zuständen. Dies ist alles, was wir beweisen wollen.

Um (17) und (18) zu beweisen, zerlegen wir das Integrationsgebiet in $n!$ Teile. Im ersten Teil, den wir mit G_E bezeichnen, ist

$$\mathfrak{r}_1 < \mathfrak{r}_2 < \mathfrak{r}_3 < \cdots < \mathfrak{r}_n \tag{19}$$

(worin unter $<$ etwa der absolute Betrag zu verstehen ist), die anderen Teile G_R entstehen durch die Permutation R der $\mathfrak{r}$ in der Bedingung (19).

Für (17) haben wir

$$\left.\begin{aligned}
&\int V''(E)\,\Phi_z^2(E)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n = \sum_R \int_{G_R} V''(E)\,\Phi_z^2(E)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n \\
&= \sum_R \int_{G_E} V''(R^{-1})\,\Phi_z^2(R^{-1})\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n \\
&= \int_{G_E} V''(E) \sum_R \Phi_z^2(R)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n \\
&= \int_{G_E} V''(E) \sum_R \Big(\sum_j A^R_{zj}\,\Phi_j(E)\Big)^2 d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n \\
&= \int_{G_E} V''(E) \sum_{Rjl} A^R_{zj}\,A^R_{zl}\,\Phi_j(E)\,\Phi_l(E)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n
\end{aligned}\right\} \tag{17 a}$$

Nun ist[1])

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_R A^R_{zj}\,A^R_{zl} = \sum_R A^{R^{-1}}_{jz}\,A^R_{zl} = \frac{h}{k}\,\delta_{jl}\,\delta_{zz} = \frac{h}{k}\,\delta_{jl} \\
&\int V''(E)\,\Phi_z^2(E)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n = \frac{h}{k}\int_{G_E} V''(E) \sum_j \Phi_j^2(E)\,d\mathfrak{r}_1 \ldots d\mathfrak{r}_n
\end{aligned}\right\} \tag{17 b}$$

[1]) J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 411.

also unabhängig von $\mathfrak{x}$, womit (17) bewiesen ist. Für

$$\left.\begin{aligned} &\int V''(E)\,\Phi_i(E)\,\Phi_j(E)\,d\tau_1 \ldots d\tau_n \\ &= \sum_R \int_{G_R} V''(E)\,\Phi_i(E)\,\Phi_j(E)\,d\tau_1 \ldots d\tau_n \\ &= \sum_R \int_{G_E} V''(E)\,\Phi_i(R)\,\Phi_j(R)\,d\tau_1 \ldots d\tau_n \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

Es ist nun

$$\sum_R \Phi_i(R)\,\Phi_j(R) = \sum_{R\varkappa\lambda} A^R_{i\varkappa}\,A^R_{j\lambda}\,\Phi_\varkappa(E)\,\Phi_\lambda(E) \tag{18b}$$

und[1])

$$\sum_R A^R_{i\varkappa}\,A^R_{j\lambda} = \sum_R A^{R^{-1}}_{\varkappa i}\,A^R_{j\lambda} = \frac{h}{k}\,\delta_{\varkappa\lambda}\,\delta_{ij}; \tag{18c}$$

da aber voraussetzungsgemäß $i \neq j$ ist, ist (18 c) $= 0$ und auch (18) $= 0$. Hiermit haben wir den Zerfall des Termsystems in im 2. Abschnitt beschriebene, untereinander nicht kombinierende Gruppen bewiesen.

7. Vom physikalischen Standpunkt aus könnte es zunächst scheinen, daß diese Untersuchung der Termsysteme ohne Belang ist, da ja praktisch nach Dirac[2]) nur das eine, unentartete Termsystem in Betracht kommt. Dieses System entspricht derjenigen Darstellung, bei der zu jeder Permutation der alternierenden Gruppe die Matrix (1) zu jeder in der Nebengruppe enthaltenen (-1) gehört[2]). (In diesem Fall haben die Matrizen natürlich nur je ein Element, da ja keine Entartung vorliegt.)

Es zeigt sich aber, daß wegen der Eigenrotation des Elektrons auch den übrigen Gruppen eine Bedeutung zukommt, wie dies Heisenberg[3]) auch explizite am Helium gezeigt hat. (Zum Beispiel sind bei Li die normalen optischen Terme den entarteten Eigenfunktionen des Teil I zugeordnet.)

Auf alle Fälle ist zu erwarten, daß ein, der Ortho-Paraeinteilung der Terme beim Helium analoger, näherungsweiser Zerfall auch bei den anderen Elementen existiert.

Bei dem strengen Zerfall in mehrere Termsysteme ist folgendes bemerkenswert. Bei jeder symmetrischen Störung lassen sich die neuen Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Termsystems aus den alten Eigenwerten und Eigenfunktionen desselben Termsystems allein berechnen, d. h. die Eigenfunktionen und Eigenwerte anderer Termsysteme gehen in die Störungsrechnung gar nicht ein.

Berlin, Institut f. theoret. Physik d. Techn. Hochschule, Nov. 1926.

[1]) J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 411.
[2]) L. c.
[3]) ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926.

Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn G. von Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem.

Von **M. S. Vallarta** in Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 19. November 1926.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) zieht G. v. Gleich die unrichtige Folgerung, daß die allgemeine Relativitätstheorie zu Elektronenbahnen im Wasserstoffatom führt, welche verschieden sind von denjenigen, die man erhält, wenn man die bekannte Massenveränderlichkeit $m = m_0 (1 - \beta^2)^{-1/2}$ in Rechnung zieht. Die Berücksichtigung der allgemeinen Relativitätstheorie sollte also nach v. Gleich zu Resultaten führen, die von Sommerfelds Theorie der Feinstruktur abweichen. Dazu bemerkt J. Kudar[2]) in einer Kritik der Schlußfolgerungen v. Gleichs, daß „die Gravitationskräfte der Elektronen und der Atomkerne im Vergleich zu ihrer elektrostatischen Wirkung völlig vernachlässigt werden können, also kann das Gravitationsfeld des Atomkerns die durch elektrische Kräfte verursachte Bewegung der Elektronen merklich nicht beeinflussen".

In einer im letzten Jahre publizierten Arbeit[3]), wo sich ausführliche Literaturangaben finden, habe ich gezeigt, daß der Fall nicht so einfach liegt, wie Herr Kudar glaubt, sondern daß in Betracht gezogen werden müssen: erstens die Gravitationswirkungen beider Massen und elektrischen Ladungen, zweitens die Tatsache, daß das Feld des Atomkerns nicht genau statisch und daher nicht streng kugelsymmetrisch ist. Dagegen konnte ich zeigen, daß, wenn die bestehenden numerischen Relationen zwischen den Elektronen- und Kernmassen und -ladungen in Betracht gezogen werden, die aus der allgemeinen Relativitätstheorie berechneten Elektronenbahnen mit denjenigen der Sommerfeldschen Theorie übereinstimmen. Es folgt, daß die letztere, welche durch Betrachtungen abgeleitet wurde, die auf dies spezielle Problem strenggenommen nicht anwendbar sind, identisch ist mit derjenigen, die aus der allgemeinen Relativitätstheorie folgt, vorausgesetzt, daß die gewöhnlichen Sommerfeld-Wilsonschen Quantenansätze zutreffen. Ich hoffe nächstens zeigen zu können, daß das gleiche Resultat herauskommt, wenn man die neue Schrödingersche Wellenmechanik mit der allgemeinen Relativität verbindet.

---

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 150, 1926.
[2]) Ebenda **38**, 141, 1926.
[3]) Journ. Math. and Phys. **4**, 65, 1925.

Andererseits müssen wir, wie wir in der obigen Arbeit ausgeführt haben, mit v. Gleichs Bemerkungen übereinstimmen: erstens, daß das Gesetz der Massenveränderlichkeit $m = m_0 (1 - \beta^2)^{-1/2}$, das im Rahmen der Relativitätstheorie eine Konsequenz der Lorentztransformation ist, nur auf geradlinig-gleichförmige Bewegungen anwendbar ist, aber nicht auf Bewegungen unter Zentralkräften; und zweitens, daß, da dieses Gesetz auch aus Betrachtungen gefolgert werden kann, die nichts mit der Relativitätstheorie zu tun haben, die experimentelle Bestätigung der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur nicht zugleich eine Bestätigung der Annahme ist, daß die spezielle Relativitätstheorie die Elektronenbewegungen im Atom beherrscht. Ich schließe mich daher v. Gleichs Schlußbemerkung an, daß „die kinetische Theorie der Materie . . . den physikalischen Beobachtungen der Feinstruktur genügt", glaube aber, daß dies auch vom Standpunkt der allgemeinen Relativitätstheorie aus zutrifft.

Massachusetts Institute of Technology, November 1926.

Autorenregister.

Back, E. s. Goudsmit.

Barth, Tom. Das Streuvermögen des Natriumfluorids für Röntgenstrahlen. S. 804.

Bass, R. Bemerkung zu einer Veröffentlichung von Herrn Hans Reichenbach. S. 165.

Baum, Theodor. Beiträge zur Erklärung der Erscheinungen bei der Kathodenzerstäubung. S. 686.

Beckenkamp, J. Der Kristall als homogenes Polyeder und die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Kristalle zu den einzelnen Gruppen der geometrischen Kristallographie. S. 237.

Becker, Karl. Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen. S. 37.

Berek, M. Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. S. 420.

Boehm, J. s. v. Bogdandy.

Bogdandy, St. v., Boehm, J. und Polanyi, M. Über eine Methode zur Herstellung „molekularer Gemenge". S. 211.

Born, Max. Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. S. 167.

Bothe, W. Die Absorption der Röntgenstrahlen vom klassischen Standpunkt. S. 653.

Burger, H. C. s. Ornstein.

Bursian, V. Notiz zu den Grundlagen der Dispersionstheorie von E. Schrödinger. S. 708.

Coster, D. und Druyvesteyn, M. J. Über die Satelliten der Röntgendiagrammlinien. S. 765.

Dieke G. H. und Hopfield, J. J. Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs und die Analyse seines ultravioletten Bandenspektrums. S. 299.

Dreisch, Th. Die ultrarote Absorption von Farbgläsern u. Salzlösungen. S. 714.

Druyvesteyn, M. J. s. Coster.

Ehrenhaft, F. und Wasser, E. Das mikromagnetische Feld. S. 42.

Fermi, E. Zur Wellenmechanik des Stoßvorganges. S. 399.

Fürth, Reinhold. Über ein Problem der Diffusion im Schwerefelde. S. 351.

— Anwendung der Fehlerrechnung auf ein Problem unsymmetrischer Verteilung. S. 364.

Glocker, R. Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen der Röntgenstrahlen. S. 479.

Gordon, W. Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie. S. 117.

Goudsmit, S. und Back, E. Die Koppelung der Quantenvektoren bei Neon, Argon und einigen Spektren der Kohlenstoffgruppe. S. 530.

Grotrian, W. Bemerkung über das *M*-Dublett des Argons. S. 10.

Güntherschulze, A. Über einen neuen Effekt der anomalen Glimmentladung und seine Beziehung zum Pseudohochvakuum. S. 414.

— Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. S. 545.

— Die Ventilwirkung des Silbers in wässerigen Lösungen von Kaliumsilbercyanid. S. 876.

Heisenberg, W. Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik. S. 501.

Henning, F. Tensions- und Widerstandsthermometer im Temperaturgebiet des verflüssigten Stickstoffs und Wasserstoffs. S. 775.

Herzfeld, K. F. und Hettich, H. Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren. S. 327.

Hettich, H. s. Herzfeld.

Hnatek, Adolf. Die Isophoten auf einer Kugel nach den Beleuchtungsgesetzen von Euler, Lambert und Lommel-Seeliger. S. 143.

Hopfield, J. J. s. Dieke.

Hüttich, G. F. s. Joos.

Hund, F. Zur Deutung der Molekelspektren. I. S. 742.

Iwanenko, D. und Landau, L. Zur Ableitung der Klein-Fockschen Gleichung. S. 161.

Jeżewski, Mieczyslaw. Über elektrische Anisotropie der kristallinischen Flüssigkeiten. S. 153.

Joos, G. und Hüttich, G. F. Zur Frage der Elektronenaffinität des Wasserstoffs. S. 331.

Jordan, P. Über quantenmechanische Darstellung von Quantensprüngen. S. 661.

— Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. S. 809.

Kniepkamp, Heinrich. Über die Anwendbarkeit von Entladungsröhren mit Edelgasfüllung als Photometer. S. 12.

Koenigsberger, J. Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten. S. 729.

Kronenberger, A. und Pringsheim, Peter. Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei — 180°. S. 75.

Kyropoulos, S. Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bis zu 3000 kg/cm². S. 507.

— Darstellung, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des roten, kristallinischen Selens. S. 618.

Landau, L. Zur Theorie der Spektren der zweiatomigen Moleküle. S. 621.

— s. Iwanenko.

Laporte, O. und Sommerfeld, A. Versuch einer spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe. S. 333.

Lessheim, Hans und Samuel, Rudolf. Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom. S. 220.

Ljalikov, K. und Terenin, A. Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsleuchtens. S. 107.

Lomakin, B. A. Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen. S. 548.

London, F. Winkelvariable und kanonische Transformationen in der Undulationsmechanik. S. 193.

Lütgemeier, F. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls." S. 166.

Madelung, E. Quantentheorie in hydrodynamischer Form. S. 322.

Matossi, Frank. Bemerkungen über die Schwingungsenergie der Molekeln CO und CO_2. S. 1.

— Berichtigung. S. 728.

Mattauch, J. Antwort auf die Bemerkungen Herrn Ehrenhafts zu meiner Arbeit: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen". S. 551.

Mazumdar, K. s. Saha.

Meissner, K. W. Die Serien des Argonspektrums. II. S. 839.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Die Einheit vom Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombinationen. S. 403.

Pauling, Linus. Die Abschirmungskonstanten der relativistischen oder magnetischen Röntgenstrahlendubletts. S. 344.

Penning, F. M. Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde. S. 4.

Picht, Johannes. Reflexion eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an einem mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Spiegel. S. 521.

Pokrowski, G. I. Über die Zerstreuung und Polarisation des Lichtes in dispersem Kohlenstoff. S. 278.

— Über die Lichtzerstreuung in Schwefelsuspensionen. S. 368.

Polanyi, M. s. v. Bogdandy.

Popoff, A. Über die Formeln für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Massen, der Energien und der Bewegungsgrößen in der Mechanik des Punktes von variabler Masse. S. 134.

— Ableitung der formellen relativistischen Mechanik ohne Hilfe des Relativitätsprinzips. S. 137.

— Beweis der Einsteinschen Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten für den Fall, daß die Geschwindigkeiten aufeinander senkrecht sind. S. 141.

Predwoditelew, A. Zur Frage der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur. S. 474.

Pringsheim, Peter s. Kronenberger.

Ramsauer, Gottfried. Über zwei Probleme bei der Auslöschung der Jodfluoreszenz. S. 675.

Raschevsky, N. v. Zur Theorie der Schmelzwärmen. S. 214.

— Berichtigung. S. 402.

Reichenbächer, Ernst. Die Änderung der Riemannschen Krümmung bei Einführung der elektrischen Potentiale in den Fundamentaltensor. S. 255.

Rump, W. s. Warburg.

Saha, M. N., Sur, N. K. u. Mazumdar, K. Über einen experimentellen Nachweis der thermischen Ionisierung der Elemente. S. 648.

Samuel, Rudolf s. Lessheim.

Schmid, E. Über die Schubverfestigung von Einkristallen bei plastischer Deformation. S. 54.

— und Wassermann, G. Über die Rekristallisation von Kupferdraht. S. 451.

Schmidt, Harry. Über Systeme linearer Differentialgleichungen mit zyklischer Koeffizienten-Determinante. S. 725.

Schütz, Wilh. Berichtigung. S. 166.

Sen, N. R. Der Energieinhalt des elektrischen Teilchens nach den Einsteinschen modifizierten Feldgleichungen. S. 667.

Sinjelnikoff, K. u. Walther, Anton. Über die Natur der dielektrischen Verluste. S. 786.

Smekal, Adolf. Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung. S. 163.

Sommerfeld, A. s. Laporte.

Stintzing, Hugo. Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Anordnung von Protonen und Elektronen in den Atomen. S. 92.

Strathmeyer, W. s. Wilke.

Sur, N. K. s. Saha.

Szivessy, G. Erwiderung auf die letzte Bemerkung des Herrn W. Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten". S. 477.

Terenin, A. s. Ljalikov.

Thomson, G. P. Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Richard Conrad: Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff. S. 652.

Thorsen, V. Über die Seriendarstellung des Wismutspektrums. S. 642.

Trumpy, B. Über Intensität und Breite von Spektrallinien. S. 594.

Uspensky, Anatol W. Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes. S. 456.

Vallarta, M. S. Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn G. von Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. S. 893.

Vrkljan, V. S. Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten. S. 270.

Walter, Hermann. Über die Berechnung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren, insbesondere von unendlichen Kreis- und Kugelgittern. S. 283.

Walther, Anton s. Sinjelnikoff.

Warburg, E. und Rump, W. Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille Entladungen in Siemensschen Röhren. S. 557.

Wasser, E. s. Ehrenhaft.

Wassermann, G. s. Schmid.

Wataghin, G. Über eine experimentelle Prüfung der ballistischen Hypothese. S. 378.

Weigle, J. J. Über die Gitterenergie und die Ablösearbeit von Elektronen bei Calcium. S. 539.

Wentzel, G. Zur Theorie des photoelektrischen Effekts. S. 574.

— Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung. S. 590.

Wigner, E. Über nicht kombinierende Terme in der neueren Quantentheorie. I. Teil. S. 492.

— — II. Teil. S. 883.

Wilke, E. und Strathmeyer, W. Experimentelle Beiträge zur Theorie der Diffusionsvorgänge. S. 309.

Zachariasen, William. Beitrag zur Frage nach dem Ionisationszustand der Atome im Raumgitter des Berylliumoxyds. S. 637.

Zernike, F. Die natürliche Beobachtungsgrenze der Stromstärke. S. 628.

Namenregister für Band 36 bis 40.

Abbink, J. H. s. Dorgelo, H. B. **37**, 667.

Ambarzumian, V. und Kosirev, N. Über die Beschaffenheit der sichtbaren Sonnenoberfläche **39**, 54.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona IV. **37**, 342; V. **38**, 530.

Andronow, A. und Leontowicz, M. Zur Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeitsoberflächen **38**, 485.

Arkadiew, W. Die Reflexion elektromagnetischer Wellen an ferromagnetischen Oberflächen **38**, 908.

— und Leontiewa, A. Über die Dämpfung von kleinen Hertzschen Vibratoren **38**, 706.

Arkel, A. E. van. Über die Entscheidung zwischen Ionengitter und Atomgitter auf röntgenspektroskopischem Wege **37**, 672.

Arsenjewa, A. Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz **37**, 701.

Back, E. Der Zeemaneffekt des Bleispektrums **37**, 193.

— s. Goudsmit, S. **40**, 530.

Bäcker, Bernhard. Anomalien bei der Brownschen Bewegung in Gasen **38**, 609.

Bäcklin, Erik. Röntgenspektren und chemische Bindung **38**, 215.

Bartels, Hans. Das Problem der spektralen Intensitätsverteilung und die Kaskadensprünge im Bohrschen Atommodell **37**, 35.

Barth, Tom. Das Streuvermögen des Natriumfluorids für Röntgenstrahlen **40**, 804.

Bass, R. Bemerkung zu einer Veröffentlichung von Herrn Hans Reichenbach **40**, 165.

Batschinski, A. und Schaposchnikow. Bemerkungen zur Arbeit Predwoditelews „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur“ **38**, 573.

Baum, Theodor. Beiträge zur Erklärung der Erscheinungen bei der Kathodenzerstäubung **40**, 686.

Baumann, K. s. Wehrli, M. **38**, 35.

Bechert, Karl und Catalán, M. A. Über einige allgemeinere Regelmäßigkeiten der optischen Spektren **37**, 658.

Beck, Guido. Comptoneffekt und Quantenmechanik **38**, 144.

Beckenkamp, J. Der Kristall als homogenes Polyeder und die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Kristalle zu den einzelnen Gruppen der geometrischen Kristallographie **40**, 237.

Becker, Karl. Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen **40**, 37.

Befort, Rudolf. Untersuchungen an Scheiben, die im Luftstrom rotieren **36**, 374.

Belikov, P. N. Experimentelle Bestimmung der „Absorption“ der Schallwellen in einem Medium, welches mit Resonatoren gefüllt ist **39**, 233.

Berek, M. Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. I. Folgerungen, welche sich aus dem Bestehen von Kohärenzeigenschaften des Lichtes und aus der Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen für die speziellere Art dieser Kohärenzeigenschaften ergeben **36**, 675.

Berek, M. Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. II. Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenzverhältnisse **36**, 824.
— — III. Interferenzen, welche durch Beugung entstehen **37**, 387.
— — IV. Die optische Abbildung nicht selbstleuchtender Objekte **40**, 420.
Bernheimer, Walter E. Astronomische Beobachtungsergebnisse und die ballistische Theorie der Lichtausbreitung **36**, 302.
Biemüller, J. Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide **38**, 759.
Blumer, Hans. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. II. **38**, 304.
— Die Zerstreuung des Lichtes an kleinen Kugeln **38**, 920.
— Die Farbenzerstreuung an kleinen Kugeln **39**, 195.
Böhm, J. Das Weissenbergsche Röntgengoniometer **39**, 557.
Boehm, J. s. Bogdandy, St. v. **40**, 211.
Bogdandy, St. v., Boehm, J. und Polanyi, M. Über eine Methode zur Herstellung „molekularer Gemenge" **40**, 211.
Bormuth, Carl s. Schaefer, Clemens **39**, 648.
Born, Max. Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge **37**, 863; **38**, 803.
— Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik **40**, 167.
— und Wiener, Norbert. Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge **36**, 174.
Bothe, W. Über die Kopplung zwischen elementaren Strahlungsvorgängen **37**, 547.
— Die Absorption der Röntgenstrahlen vom klassischen Standpunkt **40**, 653.
Bouma, T. s. Snoek, J. L. **38**, 368.
Braunbek, Werner. Die Funkenverzögerung in ihrer Abhängigkeit von Spannung und Ionisation **36**, 582.
— Zur Gitterdynamik des Schmelzvorganges **38**, 549.
— Zur Theorie des Funkenpotentials und der Funkenverzögerung **39**, 6.
Brodhun, E. und Hoffmann, Fr. Die Gesamthelligkeit des Schwarzen Strahlers beim Palladium- und Platinschmelzpunkt und ihre Verwendbarkeit für eine Lichteinheit **37**, 137.
Bronstein, M. Zur Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien **37**, 217.
— Berichtigungen zu meiner Arbeit: „Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums usw." **37**, 234.
— Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung. II. Zugleich Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kudar **39**, 901.
Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Kaliums **38**, 94.
— Bemerkungen über einige Gesetzmäßigkeiten in den Bogenspektren von Fluor und Chlor **39**, 869.
Bucherer, A. H. Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Schaposchnikow zu meiner Kritik **37**, 232.
— Die Feinstruktur der Wasserstofflinien **37**, 395; Berichtigung S. 862.
Burger, D. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der scheinbaren Heliumdubletts **38**, 437.
Burger, H. C. s. Orastein, L. S. **40**, 403.
Bursian, V. Über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik. (Bemerkung zu einer Notiz von G. Krutkow) **38**, 116.
— Notiz zu den Grundlagen der Dispersionstheorie von E. Schrödinger **40**, 708.
— und Timorew, Frau A. Zur Theorie der optisch aktiven isotropen Medien **38**, 475.
Busch, H. Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes. (Zugleich Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn A. Güntherschulze) **36**, 188.
Cario, G. und Franck, J. Über die Auslösung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch Gaszusatz. (Eine Ergänzung der Arbeit von Stuart) **37**, 619.
Catalán, M. A. s. Bechert, Karl **37**, 658.
Chariton, J. und Walta, Z. Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken **39**, 547.

Conrad, Richard. Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff. II. Teil **38**, 465.

Coster, D. und Druyvesteyn, M. J. Über die Satelliten der Röntgendiagrammlinien **40**, 765.

— und Mulder, F. P. Über die Röntgenniveaus der Elemente Cu (29) bis La (57) **38**, 264.

— und Tuuk, J. H. van der. Das Röntgenabsorptionsspektrum des Argons **37**, 367.

Daecke, Herbert. Mathematisch-statistische Untersuchung über die Subelektronen. II. **36**, 143.

Datta, Goverdhan Lal. Der Polarisationsgrad der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit der D_2-Linie **37**, 625.

Debye, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt **36**, 300.

Dennison, David M. Bemerkung zu der Arbeit von C. Schaefer u. B. Philipps: Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel **38**, 137.

Dieke, G. H. und Hopfield, J. J. Das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs und die Analyse seines ultravioletten Bandenspektrums **40**, 299.

Dorgelo, H. B. Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen **36**, 467.

— und Abbink, J. H. Das Neon- und Heliumspektrum im äußersten Ultraviolett **37**, 667.

— und Groot, W. de. Die Intensitätsverhältnisse der $(2s - 2p)$-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen **36**, 897.

Dreisch, Th. Die ultrarote Absorption von Farbgläsern und Salzlösungen **40**, 714.

Druyvesteyn, M. J. s. Coster, D. **40**, 765.

Durau, Felix. Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern **37**, 419.

Eder, Josef Marie. Über die spektrale Lichtempfindlichkeit der Chromate mit organischen Substanzen **37**, 235.

Ehrenberg, W. und Mark, H. Über den Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen **38**, 129.

Ehrenfest, P. und Uhlenbeck, G. E. Graphische Veranschaulichung der De Broglieschen Phasenwellen in der fünfdimensionalen Welt von O. Klein **39**, 495.

Ehrenhaft, F. Bemerkungen zu Herrn Mattauchs Arbeit zur Frage nach der Existenz von Subelektronen **37**, 816.

— Das Ergebnis der Untersuchungen über die Beweglichkeit kleiner Kugeln im Gase und deren elektrische Ladungen **39**, 603.

— und Wasser, E. Größen-, Gewichts- und Ladungsbestimmung submikroskopischer einzelner Kugeln der Radiengrößen $4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm. (Mit reeller Abbildung submikroskopischer Teilchen durch das ultraviolette Licht.) **37**, 820.

— — Das mikromagnetische Feld **40**, 42.

Eisenschitz, R. und Reis, A. Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen **36**, 414.

Eucken, A. Zur Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel **37**, 714.

Fermi, E. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases **36**, 902.

— Zur Wellenmechanik des Stoßvorganges **40**, 399.

Filippov, A. Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo **36**, 477.

Fischer, V. Über die Dampfspannungsgleichung bei tiefen Temperaturen **39**, 879.

Flechsig, W. Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden **36**, 605.

Fock, V. Zur Schrödingerschen Wellenmechanik **38**, 242.

— Über die invariante Form der Wellen- und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt **39**, 226.

Fränz, Hans. Die Emissionsrichtung sekundärer β-Strahlen **39**, 92.

Franck, J. s. Cario, G. **37**, 619.

Fréedericksz, V. und Isakson, A. Über die einheitliche Feldtheorie Einsteins **38**, 48.
— — Zur Frage des räumlich ausgedehnten Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie **38**, 788.
Freitag, Kurt s. Meitner, Lise **37**, 481; **38**, 574.
Frenkel, J. Zur Theorie des Faradayeffektes **36**, 215.
— Die Elektrodynamik des rotierenden Elektrons **37**, 243.
— Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper **37**, 572.
Friman, Einar. Präzisionsmessungen in der *L*-Serie der Elemente Wolfram bis Uran **39**, 813.
Fürth, Reinhold. Über ein Problem der Diffusion im Schwerefelde **40**, 351.
— Anwendung der Fehlerrechnung auf ein Problem unsymmetrischer Verteilung **40**, 364.
Gamow, G. und Iwanenko, D. Zur Wellentheorie der Materie **39**, 865.
Gans, Richard. Zur Theorie der Rotationspolarisation. Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn Bursian und der Frau Timorew **39**, 113.
Gaponov, V. Über die absolute Messung der Amplitude der elektrischen Schwingungen und die Partialfunken **39**, 29.
Gaviola, E. und Pringsheim, Peter. Berichtigung zu der Arbeit: „Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde" **39**, 75.
Geel, W. C. van. Intensitäten der Zeemankomponenten im partiellen Paschen-Back-Effekt **39**, 877.
Georgieff, M. und Schmid, E. Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkristallen **36**, 759.
Gerasimović, B. Über das Ionisierungsgleichgewicht eines lumineszierenden Atomsystems **39**, 361.
Gerlach, Walther. Eiseneinkristalle. I. Mitteilung: Magnetisierungskurven **38**, 828.
— — II. Mitteilung: Magnetisierung, Hysterese und Kaltbearbeitung **39**, 327.
Gerlach, W. und Landé, A. Ein Experiment über Kohärenzfähigkeit von Licht **36**, 169.
Gerthsen, C. Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen **36**, 540.
Gieseler, H. und Grotrian, W. Zur Struktur des Bleibogenspektrums **39**, 377.
Gleich, Gerold v. Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem **36**, 150; Berichtigung S. 480.
— Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn J. Kudar zu meiner Arbeit über die Massenveränderlichkeit **38**, 142.
— Zur Perihelienfrage **38**, 353.
Gleu, K. Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid **38**, 176; Berichtigung S. 947.
Glocker, R. Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen der Röntgenstrahlen **40**, 479.
Goens, E. s. Grüneisen, E. **37**, 278.
Goetz, A. Über ein Mikropyrometerokular **38**, 119.
Gordon, W. Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie **40**, 117.
Goudsmit, S. und Back, E. Die Koppelung der Quantenvektoren bei Neon, Argon und einigen Spektren der Kohlenstoffgruppe **40**, 530.
Grechowa, M. T. Weitere Untersuchungen mit dem Zweiröhren- und Vielröhrengenerator kurzer elektrischer Wellen **38**, 621.
Greinacher, H. Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen **36**, 364.
Grimm, H. G. und Sommerfeld, A. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen **36**, 36.
Groot, W. de s. Dorgelo, H. B. **36**, 897.
Grotrian, W. Bemerkung über das *M*-Dublett des Argons **40**, 10.
— s. Gieseler, H. **39**, 377.
Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallkristallen. IV. Thermoelektrische Eigenschaften von Zink und Cadmium **37**, 278.

Gudden, B. und Pohl, R. Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung **37**, 881.
Gudris, N. s. Lukirsky, P. **37**, 308.
Gündel, B. s. Madelung, E. **38**, 124.
Güntherschulze, A. Erwiderung auf vorstehend abgedruckte Arbeit von Herrn H. Busch: Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes **36**, 193.
— Kathodenzerstäubung. I. Die elektrochemische Zerstäubung **36**, 563.
— Die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode der Glimmentladung **37**, 868.
— Kathodenzerstäubung. II. Die Ableitung der Gesetze der Stoßzerstäubung mit Hilfe von Silber in Wasserstoff **38**, 575.
— Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von Herrn E. Perucca **39**, 245.
— Über den Einfluß geringer Zusätze von Alkali oder Erdalkali zu Quecksilber auf den normalen Kathodenfall **39**, 491.
— Über einen neuen Effekt der anomalen Glimmentladung und seine Beziehung zum Pseudohochvakuum **40**, 414.
— Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. (Zu einer gleichlautenden Bemerkung von R. Seeliger) **40**, 545.
— Die Ventilwirkung des Silbers in wässerigen Lösungen von Kaliumsilbercyanid **40**, 876.
Gumbel, E. J. Über ein Verteilungsgesetz **37**, 469.
Gyemant, A. Größenverteilung in dispersen Systemen **36**, 457.
Gyulai, Z. Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen **37**, 889.
— Über den Vorgang der Erregung bei der Lichtabsorption in Kristallen **39**, 636.
Halpern, Otto. Notiz über die Quantelung des Rotators und die Koordinatenwahl in der neuen Quantenmechanik **38**, 8.
— Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. II. **38**, 149.
Heermant, E. und Thaller, R. Über das Pseudohochvakuum **39**, 130.
Heimstädt, Oskar. Arbeit und kinetische Energie in energetisch bevorzugten Inertialsystemen **36**, 940.
Heinrich, Carl. Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze zur Photometrie von Spektrallinien. (Einfluß der Spaltbreite) **36**, 782.
Heisenberg, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik **38**, 411.
— Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen **39**, 499.
— Schwankungserscheinungen und Quantenmechanik **40**, 501.
— und Jordan, P. Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte **37**, 263.
Heitler, Walter. Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrallinien) **36**, 101.
Henning, F. Tensions- und Widerstandsthermometer im Temperaturgebiet des verflüssigten Stickstoffs und Wasserstoffs **40**, 775.
Herzfeld, K. F. und Hettich, A. Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren **38**, 1.
— — Dasselbe: Entgegnung auf die Bemerkungen von J. J. P. Valeton **40**, 327.
Hettich, A. s. Herzfeld, K. F. **38**, 1; **40**, 327.
Hettner, G. Zur Theorie der Photophorese **37**, 179.
Heuse, W. Gasthermometrische Untersuchungen mit Helium, Neon, Stickstoff und Sauerstoff **37**, 157.
Hevesy, G. v. Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten **36**, 481.
Hilsch, R. und Ottmer, R. Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz **39**, 644.
Hlučka, Fr. Die periodischen Effekte dünner Schichten vom Standpunkte des Grenzproblems der elektromagnetischen Theorie **38**, 589.
Hnatek, Adolf. Über die Meßbarkeit sehr großer Helligkeitsunterschiede mit dem Röhrenphotometer **39**, 927.
— Die Isophoten auf einer Kugel nach den Beleuchtungsgesetzen von Euler, Lambert und Lommel-Seeliger **40**, 143.

Hoffmann, Fr. Über die Spaltbreitenkorrektion bei Messungen mit dem Spektralphotometer nach König-Martens **37**, 60.
— s. Brodhun, E. **37**, 137.
Hoffmann, G. Über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen **36**, 251.
Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen von Helium, Wasserstoff und Neon unterhalb — 200° **38**, 359.
Hopfield, J. J. s. Dieke, G. H. **40**, 299.
Hüttig, G. F. s. Joos, G. **39**, 473; **40**, 331.
Hund, F. Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren **36**, 657.
— Zur Deutung der Molekelspektren. I. **40**, 742.
Hylleraas, Egil. Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 **36**, 859.
— Die Atomanordnung in den tetragonalen Kristallen von $K_2J_2O_8$, Kaliummetaperjodat **39**, 308.
Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Durchschlag von Glas **37**, 292.
Isakson, A. s. Fréedericksz, V. **38**, 48, 788.
Israël, H. Magnetospektroskopische Untersuchungen an Nickeldrähten mit kurzen Hertzschen Wellen **39**, 841.
Iwanenko, D. s. Gamow, G. **39**, 865.
— und Landau, L. Zur Ableitung der Klein-Fockschen Gleichung **40**, 161.
Jaeger, W. und Meissner, W. Über die Messung der Permeabilität und Hysteresis ferromagnetischer Stoffe bei Hochfrequenz und die Grundgleichungen für ferromagnetische Stoffe **36**, 161.
Jazyna, Witold. Über die Folgerungen aus verschiedenen Formen des reziproken Theorems **37**, 304.
Jeżewski, Mieczyslaw. Über elektrische Anisotropie der kristallinischen Flüssigkeiten **40**, 153.
Jönsson, Axel. Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer **36**, 426.
Joffe, G. s. Predwoditelew, A. **38**, 280.
Joos, G. und Hüttig, G. F. Zur Frage nach der Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms. (Bemerkung zu der Arbeit von J. Kasarnowsky) **39**, 473.
— — Zur Frage der Elektronenaffinität des Wasserstoffs **40**, 331.
Jordan, P. Bemerkung über einen Zusammenhang zwischen Duanes Quantentheorie der Interferenz und den de Broglieschen Wellen **37**, 376.
— Über kanonische Transformationen in der Quantenmechanik **37**, 383; **38**, 513.
— Über quantenmechanische Darstellung von Quantensprüngen **40**, 661.
— Über eine neue Begründung der Quantenmechanik **40**, 809.
— s. Heisenberg, W. **37**, 263.
Kämpf, Felix. Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht und über einen Fall von mehr als proportionalem Anstieg der Leitfähigkeit mit der Lichtstärke bei tiefen Temperaturen **38**, 104.
Kallmann, Hartmut und Mark, Hermann. Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung **36**, 120.
Karschulin, M. s. Plotnikow, J. **36**, 277; **38**, 502.
Kartschagin, W. und Tschetwerikowa, E. Zur Frage nach der magnetischen Drehung der Polarisationsebene primärer Röntgenstrahlen **39**, 886.
Kasarnowsky, J. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs **38**, 12.
Kast, W. Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten **37**, 233.
— Bemerkung zur Erwiderung des Herrn G. Szivessy auf meine Kritik seiner Arbeit: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“ **39**, 490.
Katalinić, Marin. Über die Flüssigkeitskügelchen, welche auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit schwimmen **38**, 511.
Katsch, Annemarie. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn H. Rothe „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden“ **38**, 407.
Kichlu, Pratap Kischen. Über das Bogenspektrum des Kupfers **39**, 572.

Kircher, H. und Schmitz, W. Energiemessungen an Röntgenstrahlen **36**, 484.
Klarfeld, B. Über den Durchgang von Hochfrequenzstrom durch eine Glimmentladung **38**, 289.
Klein, Oskar. Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie **37**, 895.
Klemensiewicz, Z. Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung **39**, 151.
Kliefoth, Werner. Elektrostriktion in Gasen **39**, 402.
Knauer, F. und Stern, O. Zur Methode der Molekularstrahlen. II. **39**, 764.
— — Der Nachweis kleiner magnetischer Momente von Molekülen **39**, 780.
Kniepkamp, Heinrich. Über die Anwendbarkeit von Entladungsröhren mit Edelgasfüllung als Photometer **40**, 12.
Koenigsberger, J. Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten **40**, 729.
Kolhörster, Werner. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung **36**, 147.
— Zur Arbeit von R. A. Millikan und J. S. Bowen „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs. I. Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen" **38**, 404.
Kondratjew, V. Über die Dissoziation der Stickstoffmoleküle durch Elektronenstoß **38**, 346.
— Über Dissoziation heteropolarer Moleküle durch Lichtabsorption **39**, 191.
Konobejewsky, S. T. Über die Kristallstruktur der gewalzten Eisen-, Nickel- und Molybdänplatten **39**, 415.
Kosirev, N. s. Ambarzumian, V. **39**, 54.
Kramers, H. A. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung **39**, 828.
Kronenberger, A. und Pringsheim, Peter. Über das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei -180^0 **40**, 75.
Krutkow, G. Notiz über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik **36**, 623.
Kudar, J. Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte. Berichtigung **36**, 168.
Kudar, J. Bemerkung zur Arbeit des Herrn M. Bronstein: Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit bei der Ausstrahlung **37**, 861.
— Bemerkung zur Arbeit des Herrn Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem **38**, 141.
Kuhn, Heinrich. Absorptionsspektren und Dissoziationswärmen von Halogenmolekülen **39**, 77.
Kuhn, W. Breite der Absorptionslinien in bestrahltem Na-Dampf **38**, 440.
Kulikowa, L. s. Lukirsky, P. **37**, 308.
Kwartin, S. Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen **38**, 600.
Kyropoulos, S. Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bis zu 3000 kg/cm² **40**, 507.
— Darstellung, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des roten, kristallinischen Selens **40**, 618.
Lanczos, Kornel. Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik **36**, 401.
— Über die komplexe Beschaffenheit der quantenmechanischen Matrizen **37**, 405.
Landau, L. Zur Theorie der Spektren der zweiatomigen Moleküle **40**, 621.
— s. Iwanenko, D. **40**, 161.
Landé, A. Erwiderung auf eine Kritik von G. Wentzel **36**, 276.
— s. Gerlach, W. **36**, 169.
Lange, Fritz s. Simon, Franz **38**, 227.
Laporte, Otto. Über die Grundterme der Spektren der ersten und zweiten großen Periode **39**, 123.
— und Sommerfeld, A. Versuch einer spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe **40**, 333.
Laschkarew, W. s. Linnik, W. **38**, 659.
Lehrer, Erwin. Über die Druckabhängigkeit der Suszeptibilität diamagnetischer Gase **37**, 155.
Leide, Arvid. Messungen in der *K*-Serie der Röntgenspektra **39**, 686.

Leiss, Carl. Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-Spektrographen mit Glas- und Quarzoptik **36**, 60.
— Über ein neues großes Spiegel-Spektrometer für Gittermessungen im langwelligen Spektrum **37**, 681.
— Optische Instrumente für Untersuchungen im Ultra-Rot und Ultra-Violett **39**, 465.
Leontiewa, A. s. Arkadiew, W. **38**, 706.
Leontowicz, M. s. Andronow, A. **38**, 485.
Lessheim, Hans und Samuel, Rudolf. Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom **40**, 220.
Lifschitz, I. und Rosenbohm, E. Messungen im Absorptionsspektrum des p-Benzochinondampfes **38**, 61.
Linnik, W. und Laschkarew, W. Die Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion **38**, 659.
Ljalikov, K. und Terenin, A. Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsleuchtens **40**, 107.
Lode, W. Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel **36**, 913.
Lomakin, B. A. Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen **40**, 548.
London, F. Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik **36**, 775.
— Über die Jacobischen Transformationen der Quantenmechanik **37**, 915.
— Die Zahl der Dispersionselektronen in der Undulationsmechanik **39**, 322.
— Winkelvariable und kanonische Transformationen in der Undulationsmechanik **40**, 193.
Loria, Stanislaus. Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz vom Zusatz der Gase **38**, 672.
Ludloff, H. Zur Termdarstellung der AlH-Banden **39**, 519.
— Molekülbindung und Bandenspektren **39**, 528.
Lueg, P. Das ultrarote Absorptionsspektrum von Didym in Gläsern und Lösungen **39**, 391.
Lütgemeier, F. Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls **38**, 251; Bemerkungen dazu **40**, 166.
Lukirsky, P., Gudris, N. und Kulikowa, L. Photoeffekt an Kristallen **37**, 308.
Madelung, E. Eine graphische Methode zur Darstellung und Auffindung spektraler Gesetzmäßigkeiten **37**, 374.
— Quantentheorie in hydrodynamischer Form **40**, 322.
— und Gündel, B. Anwendung der Vektorrechnung auf die Durchrechnung optischer Systeme **38**, 124.
Majumdar, Kanakendu. Über das Absorptionsspektrum des Nickels **39**, 562.
Mandel, Heinrich. Über die Bewegungsgleichungen des Relativitätsprinzips **39**, 40.
— Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Erste Mitteilung.) **39**, 136.
Mannkopff, Reinhold. Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf **36**, 315.
Mark, Hermann s. Kallmann, Hartmut **36**, 120.
— s. Ehrenberg, W. **38**, 129.
Markowicz, E. s. Samuel, R. **38**, 22.
Matossi, Frank. Bemerkungen über die Schwingungsenergie der Molekeln CO und CO_2 **40**, 1; Berichtigung S. 728.
— s. Schaefer, Clemens **39**, 648.
Mattauch, J. Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen **37**, 803.
— Antwort auf die Bemerkungen Herrn Ehrenhafts zu meiner Arbeit: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen“ **40**, 551.
Mazundar, K. s. Saha, M. N. **40**, 648.
Mecke, R. Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren **36**, 795.
Meggers, W. F. Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums. II. **39**, 114.
Meissner, K. W. Über den Bau des Argonspektrums **37**, 238.
— Die Serien des Argonbogenspektrums **39**, 172; **40**, 839.

Meissner, Walther. Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase **36**, 325.
— Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. 2. Widerstand von Gold, Zink, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen und Silber bis herab zu 1,3° abs. **38**, 647.
— s. Jaeger, W. **36**, 161.
Meitner, Lise und Freitag, Kurt. Über die α-Strahlen des ThC + C′ und ihr Verhalten beim Durchgang durch verschiedene Gase **37**, 481; Berichtigung **38**, 574.
Mensing, Lucy. Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik **36**, 814.
— Die Intensitäten der Zeemankomponenten beim partiellen Paschen-Back-Effekt **39**, 24.
Meyer, Erich. Über Dissoziation von Wasserstoffmolekülen durch Quecksilberatome im metastabilen Anregungszustande $2\,^3P_0$ **37**, 639.
Milaan, J. B. van. Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. II. **38**, 427.
Minkowski, R. Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien **36**, 839.
Mitiaev, W. K. Der Einfluß des konstanten Magnetfeldes auf die Magnetspektra **38**, 716.
Molthan, Wilhelm. Über die Abhängigkeit des mit Diffusionsluftpumpen erreichbaren Vakuums von der Reinheit des Quecksilberdampfes **39**, 1.
Mulder, F. P. s. Coster, D. **38**, 264.
Myssowsky, L. und Tuwim, L. Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau **36**, 615.
— — Unregelmäßige Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung in geringer Seehöhe **39**, 146.
Nordheim, Lothar. Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße **36**, 496.
Nyman, G. Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien **37**, 907.
Oldenberg, Otto. Über Fluoreszenzanregung mit kurzwelligem Ultraviolett **38**, 370.
Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Die Einheit vom Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombinationen **40**, 403.
Ottmer, R. s. Hilsch, R. **39**, 644.
Otto, J. s. Holborn, L. **38**, 359.
Otsuka, O. Spektra des Rb^+ und des Kr **36**, 786.
Pauli jr., W. Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik **36**, 336.
Pauling, Linus. Die Abstimmungskonstanten der relativistischen oder magnetischen Röntgenstrahlendubletts **40**, 344.
Penning, F. M. Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde **40**, 4.
Perucca, Eligio. Nachtrag zu zwei Arbeiten von E. Perucca und A. Antinori **39**, 241.
Petersohn, Hertha. Zweidimensionale elektrostatische Probleme **38**, 727.
Petrikaln, A. Über die Explosionsspektra des Quecksilberfulminats und einiger Azide **37**, 610.
Pfannenberg, Karl. Minimalstellen der regulären Reflexion **37**, 758.
Pfleiderer, Walter. Beitrag zur Kenntnis der anomalen optischen Rotationsdispersion und der magnetischen Rotationsdispersion solcher Körper, deren optische Dispersion der Drehung anomal ist **39**, 663.
Philipp, K. Die weitreichenden α-Strahlen beim aktiven Niederschlag des Thoriums **37**, 518.
Philipps, Bernhards. Schaefer, Clemens **36**, 399, 641.
Picht, Johannes. Spiegelung und Brechung eines beliebigen optischen Strahlenbündels endlicher Öffnung an der ebenen Trennungsfläche zweier Medien, behandelt vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie **39**, 933.
— Reflexion eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an einem mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Spiegel **40**, 521.

Placinteanu, Ioan I. Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Quadrupolatomen **39**, 276.

Plotnikow, J. und Karschulin, M. Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze. (Erste Mitteilung: „Über photochemische Absorption von Bichromat) **36**, 277; Zweite Mitteilung **38**, 502.

Pohl, R. s. Gudden, B. **37**, 881.

Pokrowski, G. I. Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. IV. **36**, 472.

— Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. I. **36**, 548; II. **37**, 722; Berichtigung **39**, 710.

— Über die Polarisation des Lichtes in Schwefelsuspensionen **37**, 172.

— Ergänzung zur Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. II." **38**, 848.

— Über die Zerstreuung und Polarisation des Lichtes in dispersem Kohlenstoff **40**, 278.

— Über die Lichtzerstreuung in Schwefelsuspensionen **40**, 368.

Polanyi, M. s. Bogdandy, St. v. **40**, 211.

Ponomarev, N. und Terenin, A. Optische Anregung des Zinkdampfes **37**, 95.

Popoff, A. Über die Formeln für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Massen, der Energien und der Bewegungsgröße in der Mechanik des Punktes von variabler Masse **40**, 134.

— Ableitung der formellen relativistischen Mechanik ohne Hilfe des Relativitätsprinzips **40**, 137.

— Beweis der Einsteinschen Formel für die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten für den Fall, daß die Geschwindigkeiten aufeinander senkrecht sind **40**, 141.

Popow, A. Über das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten **38**, 157.

Predwoditelew, A. Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur **36**, 557.

— Zur Frage der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur **40**, 474.

Predwoditelew, A. und Joffe, G. Der Einfluß des adsorbierten Gases auf die Größe des photoelektrischen Effektes **38**, 280.

Pringsheim, Peter. Über die Bandenfluoreszenz des Kaliums und Natriums **38**, 161.

— s. Gaviola, E. **39**, 75.

— s. Kronenberger, A. **40**, 75.

— und Wawilow, S. J. Polarisierte und unpolarisierte Phosphoreszenz fester Farbstofflösungen **37**, 705.

Rademacher, Hans s. Reiche, Fritz **39**, 444.

Rajewsky, B. Compton-Effekt bei ausgedehnten Streukörpern **37**, 699.

Ramsauer, Gottfried. Über zwei Probleme bei der Auslöschung der Jodfluoreszenz **40**, 675.

Raschevsky, N. v. Zur Theorie des Thermionenneffektes **36**, 628; **39**, 159.

— Zur Theorie der Schmelzwärmen **40**, 214.

— Berichtigung zu der Arbeit: Einige Bemerkungen zur Heisenbergschen Quantenmechanik **40**, 402.

Rawlins, F. Jan. G. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Sirk: Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern **36**, 400.

— Taylor, A. M. und Rideal, Erik K. Das Absorptionsspektrum des Strontianits im kurzwelligen Ultrarot **39**, 660.

Regener, Erich. Bemerkung zu den Versuchen von Herrn W. Hiller über die Funkenverzögerung **36**, 581.

— Zur Subelektronenfrage; zugleich Bemerkung zu der Arbeit des Herrn F. Durau **39**, 247.

Rehren, Ilse s. Senftleben, Hermann **37**, 529.

Reiche, Fritz (Mit einem mathematischen Anhang von Hans Rademacher). Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik **39**, 444.

Reichenbach, Hans. Erwiderung auf eine Veröffentlichung von Herrn Hj. Mellin **39**, 106.

Reichenbächer, Ernst. Das komplexe Linienelement **38**, 329.
— Die Änderung der Riemannschen Krümmung bei Einführung der elektrischen Potentiale in den Fundamentaltensor **40**, 255.
Reinicke, Richard. Einige kritische Bemerkungen zu der Stintzingschen Atomkernbauhypothese **37**, 210.
Reinkober, O. Neue Reststrahlen und Oberschwingungen von Reststrahlen **39**, 437.
Reis, A. s. Eisenschitz, R. **36**, 414.
Reiss, Max. Die Beweglichkeit von Tröpfchen hoher Dichte der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen **39**, 623.
— Bemerkungen zu der Arbeit von J. Mattauch: „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen" **39**, 631.
Ribbeck, Fritz. Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung **38**, 772, 887; **39**, 787.
Rideal, Erik K. s. Rawlins, F. Jan. G. **39**, 660.
Rössiger, M. s. Valentiner, S. **36**, 81.
Rohmann, Hermann. Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum **36**, 803.
— Elektrizitätsübergang zwischen Platinelektroden im Vakuum **39**, 427.
Rolan, K. Die Eigenschwingungen tetraederförmiger Molekeln (SO_4^{--}) **39**, 588.
Ronchi, Vasco. Das Okularinterferometer und das Objektivinterferometer bei der Auflösung der Doppelsterne **37**, 732.
Roos, Chr. Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen **36**, 18.
Rosenbohm, E. s. Lifschitz, I. **38**, 61.
Rothe, H. Austrittsarbeit bei Oxydkathoden **36**, 737.
— Anlaufstrom und Geschwindigkeitsverteilung bei Oxydkathoden **37**, 414.
— Erwiderung auf die Bemerkung von Frl. A. Katsch **38**, 410.
Rump, W. s. Warburg, E. **40**, 557.
Rumpf, Erich. Über die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung und die rote Grenze **37**, 165; Berichtigung S. 704.
Saha, M. N., Sur, N. K. und Mazumdar, K. Über einen experimentellen Nachweis der thermischen Ionisierung der Elemente **40**, 648.
Samuel, Rudolf s. Lessheim, Hans **40**, 220.
— und Markowicz, E. Bemerkungen zur Konstitution der Atome Sc bis Ni **38**, 22.
Sanzenbacher, Richard. Ladungsmessungen an verdampfenden Nebelteilchen **39**, 251.
Schaefer, Clemens, Bormuth, Carl und Matossi, Frank. Das ultrarote Absorptionsspektrum der Carbonate **39**, 648.
— und Philipps, Bernhard. Das Trägheitsmoment der CO-Molekel **36**, 399.
— — Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel **36**, 641.
Schalnikoff, A. s. Semenoff, N. **38**, 738.
Schaposchnikow, K. Zur Mechanik der Lichtquanten **36**, 73.
— Bemerkung zu einer Kritik von Herrn Bucherer **37**, 230.
— Die dynamischen Gleichungen von Mezscherski und die Bewegung eines Lichtquants **39**, 858.
— Die Ableitung der Formel $n - 1/d = \text{const.}$ für schwach brechende Medien aus der Lichtquantentheorie **39**, 863.
— s. Batschinski, A. **38**, 573.
Schlesinger, M. Studien über elektrodenloses Wasserstoffleuchten **39**, 215.
Schmid, E. Über die Schubverfestigung von Einkristallen bei plastischer Deformation **40**, 54.
— s. Georgieff, M. **36**, 759.
— und Wassermann, G. Über die Rekristallisation von Kupferdraht **40**, 451.
Schmidt, Harry. Zur Theorie der erzwungenen Schwingungen **39**, 474.
— Über Systeme linearer Differentialgleichungen mit zyklischer Koeffizienten-Determinante **40**, 725.
Schmitz, W. s. Kircher, H. **36**, 484.

Schottky, W. Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden. Notiz zu der Arbeit von G. Michel und H. J. Spanner **36**, 311.
— Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik **36**, 689.
Schüler, H. Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten. Berichtigung **36**, 639.
— Über das erste Li-Funkenspektrum **37**, 568.
— (unter Mitwirkung von K. L. Wolf). Über elektrische Anregung von Metalldämpfen im Kingschen Widerstandsofen **37**, 728.
— und Wolf, K. L. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II. Berichtigung **36**, 640.
Schütz, Wilhelm. Experimentelle Beiträge zur Frage des optischen Nachweises der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld **38**, 853.
— Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts in schwachen Magnetfeldern und ihre Beeinflussung durch zugesetzte Gase **38**, 864; Berichtigung **40**, 166.
Seeliger, R. Bemerkungen zur Theorie des Kathodendunkelraumes **39**, 601.
Seiliger, Sergius s. Wehnelt, A. **38**, 443.
Semenoff, N. und Schalnikoff, A. Über eine Methode der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase **38**, 738.
Sen, N. R. Der Energieinhalt des elektrischen Teilchens nach den Einsteinschen modifizierten Feldgleichungen **40**, 667.
Senftleben, Hermann. Zur Frage der Elektronenaffinität des Sauerstoffs **37**, 539.
— und Rehren, Ilse. Über die Dissoziation d. Wasserdampfmoleküls **37**, 529.
Sexl, Th. Notiz über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes. II. **39**, 334.
Simanow, J. s. Wwedensky, B. **38**, 202.
Simon, Franz und Lange, Fritz. Zur Frage der Entropie amorpher Substanzen **38**, 227.
Sinjelnikoff, K. und Walther, Anton. Über die Natur der dielektrischen Verluste **40**, 786.
Sirk, H. Zur Frage der atomaren Schwingungsfrequenzen **37**, 926.
Smekal, Adolf. Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von A. Joffé und E. Zechnowitzer.) **36**, 288.
— Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung **36**, 638.
— Zur Quantenstatistik der Hohlraumstrahlung und ihrer Wechselwirkungen mit der Materie **37**, 319.
— Zur Frage des Widerspruchs zwischen der klassischen Mechanik und Erfahrung bei Wärmestrahlung. (Bemerkungen zu der gleichbetitelten Notiz von Z. Klemensiewicz.) **40**, 163.
Snoek, J. L. und Bouma, T. Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Cadmiumtripletts $2p_i - 2s$ **38**, 368.
Sommer, L. A. Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Ruthenium **37**, 1.
— Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Kupfer **39**, 711.
Sommerfeld, A. s. Grimm, H. G. **36**, 36.
— s. Laporte, O. **40**, 333.
— und Unsöld, A. Über das Spektrum des Wasserstoffs **36**, 259; Berichtigungen und Zusätze **38**, 237.
Spuhrmann, Elsbeth. Hysteresefreie magnetische Vorgänge **39**, 332.
Stalony-Dobrzański, Jerzy. Über die Färbungen der druckzerstörten Erdalkalischwefelphosphore **38**, 841.
Steinke, Eduard. Natürliche Schwankung schwächster Photoströme **38**, 378.
Stern, Otto. Zur Methode der Molekularstrahlen. I. **39**, 751.
— s. Knauer, F. **39**, 764, 780.
Sterntal, A. Zur Theorie des Radiometers **39**, 341.
Stintzing, Hugo. Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Anordnung von Protonen und Elektronen in den Atomen. II. Mitteilung **40**, 92.

Strathmeyer, W. s. Wilke, E. **40**, 309.
Struwe, F. Über die kritischen Spannungen von Emanation **36**, 410; Nachtrag **37**, 859.
Stumpen, H. Über die Intensität von Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung **36**, 1.
Stumpf, C. Sprachlaute und Instrumentalklänge **38**, 745.
Sur, N. K. s. Saha, M. N. **40**, 648.
Széll, Koloman. Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase **36**, 292.
Szivessy, G. Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“ **38**, 159; **40**, 477.
Takamine, T. Intensität der verbotenen Quecksilberlinie (λ 2270 Å) **37**, 72.
Tamm, Ig. Zur Quantenmechanik des Rotators **37**, 685.
Taylor, A. M. s. Rawlins, F. Jan. G. **39**, 660.
Terenin, A. Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. II. **37**, 98.
— Wirkung eines elektrischen Feldes auf das optisch erregte Spektrum des Quecksilbers **37**, 676.
— s. Ljalikov, K. **40**, 107.
— s. Ponomarev, N. **37**, 95.
Thaller, R. s. Heermant, E. **39**, 130.
Thomson, G. P. Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Richard Conrad: Über die Streuungsabsorption von Wasserstoff-Kanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff **40**, 652.
Thorsen, V. Über die Seriendarstellung des Wismutspektrums **40**, 642.
Timorew, Frau A. s. Bursian, V. **38**, 475.
Trapesnikow, A. Über die Farbenänderung des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen und beim Erwärmen **37**, 844.
Trebitsch, Heinrich. Die Beweglichkeit von festen Kugeln der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm und deren elektrische Ladungen **39**, 607.
Trkal, Viktor. Zur Dynamik des Heliumatoms **36**, 194.
Trumpy, B. Über Intensität und Breite von Spektrallinien **40**, 594.
Tschetwerikowa, E. s. Kartschagin, W. **39**, 886.
Tuuk, J. H. van der s. Coster, D. **37**, 367.
Tuwim, L. s. Myssowsky, L. **36**, 615; **39**, 146.
Uhlenbeck, G. E. s. Ehrenfest, P. **39**, 495.
Uller, Karl. Hysterese und Reversibilität **38**, 72.
Unsöld, Albrecht. Über die Termgrößen der Serienspektren **36**, 92.
— s. Sommerfeld, A. **36**, 259; **38**, 237.
Uspensky, Anatol W. Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes **40**, 456.
Valentiner, S. und Rössiger, M. Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei antistokesscher Erregung **36**, 81.
Valeton, J. J. P. Bemerkungen zur Arbeit von K. F. Herzfeld und A. Hettich: Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren **39**, 69.
Vallarta, M. S. Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn G. v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem **40**, 893.
Vrkljan, V. S. Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten **37**, 458; **40**, 270.
Waller, Ivar. Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektra von He und Li^+ **38**, 635.
Walta, Z. s. Chariton, J. **39**, 547.
Walter, B. Über die Periheldrehung der Bahnen des Leuchtelektrons in den wasserstoffunähnlichen Atomen **38**, 33.
— Ein Versuch, die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls künstlich zu beeinflussen **39**, 337.
Walter, Hermann. Über die Berechnung elektrostatischer Potentiale von Kreis- und Kugelkonduktoren, insbesondere von unendlichen Kreis- und Kugelgittern **39**, 908; **40**, 283.
Walther, Alexander s. Inge, Lydia **37**, 292.
Walther, Anton s. Sinjelnikoff, K. **40**, 786.

Warburg, E. und Rump, W. Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille Entladungen in Siemensschen Röhren **40**, 557.

Wasser, E. s. Ehrenhaft, F. **37**, 820; **40**, 42.

Wassermann, G. s. Schmid, E. **40**, 451.

Wataghin, G. Über eine experimentelle Prüfung der ballistischen Hypothese **40**, 378.

Wawilow, S. J. s. Pringsheim, Peter **37**, 705.

Wehnelt, A. und Seiliger, Sergius. Über Emission von Elektronen und positiven Ionen im Schmelzpunkt von Metallen **38**, 443.

Wehrli, M. und Baumann, K. Über den Dochtkohlenbogen **38**, 35.

Weigle, J. J. Über die Gitterenergie und die Ablösearbeit von Elektronen bei Calcium **40**, 539.

Wentzel, Gregor. Die mehrfach periodischen Systeme in der Quantenmechanik **37**, 80.

— Eine Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselelektrons **37**, 911.

— Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik **38**, 518.

— Zur Theorie des photoelektrischen Effekts **40**, 574.

— Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung **40**, 590.

Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie des Gases **38**, 675.

Wiener, Norbert s. Born, Max **36**, 174.

Wigner, E. Über nicht kombinierende Terme in der neuen Quantentheorie **40**, 492; **40**, 883.

Wilke, E. und Strathmeyer, W. Experimentelle Beiträge zur Theorie der Diffusionsvorgänge **40**, 309.

Wintner, Aurel. Über die kleinen freien Schwingungen eines abzählbar unendlichen Systems **36**, 778.

— Über die kleinen freien Schwingungen des unendlichen Kristallgitters **37**, 225.

Wiśniewski, Felix Joachim v. Über zweiatomige Molekeln **37**, 126.

— Die einatomige Molekel der Edelgase **39**, 299.

Wolf, K. Lothar. Über einen Niedervoltvakuumbogen und über die Kohlelinie 4267 **39**, 883.

— s. Schüler, H. **36**, 640; **37**, 728.

Würschmidt, Joseph. Zur Theorie der Elementarmagnete. I. **37**, 773.

Wwedensky, B. und Simanow, J. Über den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Magnetostriktion und der magnetischen Hysteresis in Nickel **38**, 202.

Zachariasen, William. Beitrag zur Frage nach dem Ionisationszustand der Atome im Raumgitter des Berylliumoxyds **40**, 637.

Zernicke, F. Die natürliche Beobachtungsgrenze der Stromstärke **40**, 628.